

SÉRIE A, N° 1065

N° D'ORDRE :

1907

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Louis CHASSEVENT

Ingénieur I. C. P.

1^{re} THÈSE. — RECHERCHES SUR LE SULFATE DE CHAUX.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 14 Juin 1926 devant la Commission d'examen.

MM. C. CHABRIÉ..... *Président.*

M. GUICHARD .. }
C. MAUGUIN.... } *Examineurs.*

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1926

SÉRIE A, N^o 1065

N^o D'ORDRE :

1907

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Louis CHASSEVENT

Ingénieur I. C. P.

1^{re} THÈSE. — RECHERCHES SUR LE SULFATE DE CHAUX.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le **Juin 1926** devant la Commission d'examen.

MM. C. CHABRIÉ..... *Président.*

M. GUICHARD .. }
C. MAUGUIN.... } *Examineurs.*

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

—
1926

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen..... MOLLARD, *Professeur* Physiologie végétale.

Doyen honoraire.... P. APPELL.

Profess. honoraires.. { P. PUISEUX.
BOUSSINESQ.
A. JOANNIS.
H. LE CHATELIER.
H. LEBESGUE.
A. FERNBACH.



<i>Professeurs</i>	{	E. PICARD.....	Analyse supér. et algèbre supérieure.
		KOENIGS.....	Mécanique physique et expérimentale.
		GOURSAT.....	Calcul différentiel et calcul intégral.
		JANET.....	Electrotechnique générale.
		WALLERANT.....	Minéralogie.
		ANDOYER.....	Astronomie.
		PAINLEVE.....	Mécanique anal. et mécanique céleste.
		HAUG.....	Géologie.
		G. BERTRAND.....	Chimie biologique.
		M ^{me} P. CURIE.....	Physique générale et radioactivité.
		CAULLERY.....	Zoologie (Evolution des êtres organisés)
		C. CHABRIÉ.....	Chimie appliquée.
		G. URBAIN.....	Chimie minérale.
		EMILE BOREL.....	Calcul des probabilités et phys. mathém.
		MARCHIS.....	Aviation.
		JEAN PERRIN.....	Chimie physique.
		ABRAHAM.....	Physique.
		CARTAN.....	Géométrie supérieure.
		LAPICQUE.....	Physiologie générale.
		VESSIOT.....	Théorie des groupes et calc. des variat.
		COTTON.....	Physique générale.
		DRACH.....	Application de l'analyse à la géométrie.
		C. FABRY.....	Physique.
		CHARLES PÉREZ.....	Zoologie.
		LEDUC.....	Physique théorique et phys. céleste.
		LÉON BERTRAND.....	Géologie appliquée et géolog. régionale.
		LESPIEAU.....	Théories chimiques.
		RABAUD.....	Biologie expérimentale.
		PORTIER.....	Physiologie comparée.
		E. BLAISE.....	Chimie organique.
		DANGEARD.....	Botanique.
		MAURAIN.....	Physique du Globe.
		MONTEL.....	Mécanique rationnelle.
		WINTREBERT.....	Anatomie et histologie comparées.
DUBOSQ.....	Biologie maritime.		
JULIA.....	Mathématiques générales.		
JOB.....	Chimie générale.		
N.....	Géographie physique.		
N.....	Chimie (Enseignement P. C. N.).		

{	HÉROUARD.....	Zoologie.
	RÉMY PERRIER.....	Zoologie (Enseignement P. C. N.).
	SAGNAC.....	Physique théorique et physique céleste.
	PECHARD.....	Chimie (Enseignement P. C. N.).
	AUGER.....	Chimie analytique.
	M. GUICHARD.....	Chimie minérale.
	GUILLET.....	Physique.
	MAUGUIN.....	Minéralogie.
	BLARINGHEM.....	Botanique.
	MICHEL-LEVY.....	Pétrographie.
	DEREIMS.....	Géologie.
	DONGIER.....	Physique du globe.

Secrétaire..... D. TOMBECK.

A mon Maître

Monsieur PIERRE JOLIBOIS

PROFESSEUR A L'ÉCOLE NATIONALE SUPÉRIEURE DES MINES

Hommage respectueux et reconnaissant.

A MON PÈRE



Digitized by the Internet Archive
in 2026

RECHERCHES SUR LE SULFATE DE CHAUX

Par L. CHASSEVENT

CHAPITRE PREMIER

HISTORIQUE. OBJET DE CE TRAVAIL

La déshydratation dans certaines conditions du gypse $\text{SO}_4\text{Ca} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ donne naissance à du « plâtre » qui durcit au contact de l'eau. La cuisson et la prise de ce corps ont fait l'objet de nombreuses recherches.

Marignac ⁽¹⁾ a constaté l'existence de solutions sursaturées au moment de l'hydratation du sulfate de calcium. Ces solutions étaient jusqu'à près de 5 fois plus concentrées que les solutions saturées de gypse. Après filtration elles donnaient lieu à un dépôt. En maintenant le contact entre le sulfate de chaux déshydraté et la solution, la solubilité redevenait normale lorsque la transformation en gypse était complète. L'élévation de la température de calcination rendait la dissolution de plus en plus lente.

M. H. Le Chatelier ⁽²⁾ a montré que la composition du plâtre à stuc du commerce correspond à peu près à celle du semi-hydrate $\text{SO}_4\text{Ca} \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$. Il a expliqué le phénomène de la prise par la formation au contact du semi-hydrate de

⁽¹⁾ MARIGNAC, *Annales de Chimie Physique*, 1874, I, 274.

⁽²⁾ LE CHATELIER, *Recherches expérimentales sur la constitution des mortiers hydrauliques*, Dunod, édit., 1887.

solutions sursaturées qui laissent déposer des cristaux dont la forme allongée et l'enchevêtrement favorisent la cohésion. Cette formation des solutions sursaturées a permis d'expliquer la prise des mortiers hydrauliques. (Gernez ⁽¹⁾ avait jusqu'alors attribué uniquement la sursaturation à des variations de températures de solutions saturées).

Vant'Hoff ⁽²⁾ a repris, au moyen des mesures de dilatation et de tension de vapeur, la détermination des points de transformation du gypse. Grâce à l'accélération, en présence d'électrolytes, de ces réactions très lentes il a pu déterminer avec précision les conditions de stabilité des différentes variétés de sulfate de chaux.

Il a constaté qu'il y a transformation du gypse :

1^o En anhydrite naturelle à 63°5 et pour une pression de 175 mm. ;

2^o En anhydrite soluble à 93° et pour une pression de 588 mm. ;

3^o En $\text{SO}_4\text{Ca} \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ à 107° et pour une pression de 971 mm.

La tension de vapeur du gypse est égale à 101°5 à 760 mm.

Ces transformations correspondent à des états d'équilibre obtenus après un temps très long. Or dans la fabrication industrielle du plâtre, il est nécessaire d'opérer à des températures assez éloignées de celles correspondant aux états d'équilibre, de façon à avoir une vitesse de transformation aussi grande que possible.

Afin d'étudier les conditions pratiques de déshydratation MM. P. Jolibois et P. Lefebvre ⁽³⁾ ont déterminé, en fonction du temps, la perte d'eau du gypse à différentes températures.

⁽¹⁾ GERNEZ, *Comptes rendus Académie des Sciences*, 1865, t. 50, p. 833, t. 51, p. 71. 289. 847.

⁽²⁾ VANT'HOFF, *Zts. fur physikalische Chemie*, 1903, 45, p. 257.

⁽³⁾ P. JOLIBOIS et P. LEFEBVRE, *Comptes rendus Académie des Sciences*, 1923, t. CLXXVI, p. 1317.

Dans un courant d'air sec la déshydratation du gypse se fait régulièrement et aucun accident dans l'allure du phénomène ne révèle l'existence du semi-hydrate. On arrive d'autant plus rapidement au sulfate anhydre que la température est plus élevée (15 heures à 60° , 25 minutes à 130°).

Au contraire l'étude de la variation de poids du gypse contenu dans un creuset fermé par un couvercle et placé dans une étuve à 140° montre que la déshydratation, d'abord rapide, ne se poursuit que très lentement au delà du semi-hydrate.

Enfin dans une atmosphère de vapeur d'eau sous la pression de 760 mm. on constate que de 108 à 160° la déshydratation s'arrête pratiquement au semi-hydrate tandis qu'à 235° elle est rapide et totale.

« Ces différents résultats peuvent facilement expliquer la présence dans le plâtre à sa sortie du four d'un mélange de semi-hydrate et d'anhydre. Les parties déshydratées dans l'air sec à toute température ou dans la vapeur d'eau au-dessus de 200° sont constituées par du sulfate anhydre. La matière obtenue en chauffant le gypse au-dessous de 160° dans la vapeur d'eau provenant de l'opération est constituée par du semi-hydrate. »

L'expérience industrielle a montré depuis longtemps que par cuisson à des températures de plus en plus élevées le plâtre perd peu à peu sa propriété de faire prise puis la reprend par cuisson au rouge. On obtient alors le plâtre à plancher à grain dur et scorifié susceptible de durcir lentement au contact de l'eau. Malheureusement les résultats d'un grand intérêt technique de Rohland ⁽¹⁾, Leduc ⁽²⁾ et Glasenapp ⁽³⁾ relatifs à l'influence de la température de cuisson

(1) P. ROHLAND, *Zts. f. an. Chemie*, 1903, t. XXXV, p. 194; 1903, t. XXXVI, p. 332.

(2) LEDUC, *Revue des matériaux de construction*, n^o 72, avril 1911, p. 73.

(3) GLASENAPP, *Thon industrie Zeitung*, juin 1908, p. 1197; 1909, n^{os} 14 et 15.

sur la variation des propriétés du plâtre sont contradictoires en de nombreux points.

Rohland a mentionné, en dehors de l'anhydrite naturelle, 3 variétés de sulfate anhydre. Le gypse se transformerait en une première variété à 130° , en une deuxième à 525° , puis enfin en une troisième au rouge. De ces différents corps anhydres seuls les deux derniers auraient des propriétés hydrauliques et le premier ne ferait prise que dans certaines conditions en présence de catalyseurs.

M. Leduc a étudié, au moyen de l'aiguille de Vicat, le durcissement du plâtre. Le début de prise était d'autant plus rapide que la température de cuisson était plus élevée tant que celle-ci ne dépassait pas 600° . La fin de prise passait, en fonction de la température de cuisson, par un minimum de temps pour $300-350^{\circ}$ puis devenait ensuite de plus en plus longue. Les plâtres préparés de 650 à 900° n'étaient pas durs après 20 jours.

Glaserapp a indiqué que l'on obtenait à partir de 900° un produit dont les propriétés hydrauliques augmentent lorsque la température de cuisson s'élève jusque vers les 1.400° . On ne se trouverait alors non plus en face d'une variété définie de sulfate de chaux mais en présence d'un mélange intime de sulfate basique et d'une variété d'anhydrite.

MM. P. Jolibois et P. Lefebvre ⁽¹⁾ ont déterminé au moyen du galvanomètre double de MM. Le Chatelier et Saladin une transformation irréversible du sulfate de chaux anhydre se produisant avec dégagement de chaleur aux environs de 365° . Ils ont de plus constaté que l'absorption par le plâtre de la vapeur d'iode et de la vapeur d'eau diminue rapidement avec la température de cuisson lorsque celle-ci dépasse 400° . Ces derniers résultats, en accord avec ceux de Vant'Hoff, confirment la transformation entre 300°

(¹) P. JOLIBOIS et P. LEFEBVRE, *Comptes rendus Acad. Sc.*, 1923, t. CLXXVI, p. 1476.

et 400° de l'anhydrite préparée à basse température en une nouvelle variété ne s'hydratant que très lentement.

Objet de ce travail. — Malgré les nombreuses recherches faites sur le sulfate de chaux beaucoup de points relatifs à la déshydratation et à la réhydratation de ce corps restaient à expliquer. Nous nous sommes efforcés d'apporter quelques précisions sur ce sujet d'une grande importance scientifique et industrielle. Nous avons étudié la réhydratation du sulfate de chaux au moyen de méthodes physico chimiques permettant de suivre et de comparer les différents phénomènes.

Ces travaux ont été exécutés au laboratoire de M. Jolibois, professeur à l'Ecole Nationale Supérieure des Mines. Nous prions notre cher Maître, qui a suivi pas à pas nos recherches en nous aidant de ses conseils, d'agréer l'expression de notre respectueuse reconnaissance. Nous tenons également à exprimer nos remerciements à M. l'Inspecteur général Chesneau, Directeur de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines, qui a bien voulu nous autoriser à faire des recherches dans les laboratoires de l'Ecole.

CHAPITRE II

TECHNIQUES EMPLOYÉES ET APPAREILS

Principe. — Les méthodes mécaniques employées souvent dans l'étude des propriétés du plâtre (aiguilles de Vicat, prismomètres, mesures de résistances) ne permettent que de constater la résultante de plusieurs phénomènes dont chacun d'eux devrait être étudié séparément. Le durcissement du plâtre étant dû à des dissolutions et à des cristallisations les différentes réactions se passent dans l'eau qui baigne les grains. D'autre part, à une transformation du solide correspond une variation dans la composition de la solution. Ces considérations nous ont conduit à remplacer l'étude de la masse faisant prise par celle de la solution se formant au contact du solide.

Dans les conditions habituelles de gâchage l'eau est répartie entre les intervalles de très petites dimensions compris entre les grains de plâtre. L'état physique de cette pâte ne permet pas l'étude analytique de la solution. Pour arriver à en déterminer la composition il est nécessaire d'augmenter la proportion d'eau. Il n'y a pas, contrairement au cas des ciments, à craindre l'hydrolyse du produit.

Si on laissait simplement au repos l'eau en grande quantité en présence du solide, l'étude de la solution n'aurait aucune signification. Il se produirait une décantation. Or, pour un corps aussi peu soluble que le gypse les différences de densité entre les différentes parties de la solution ne créent pas, ainsi que l'a remarqué Marignac ⁽¹⁾, un courant rapide de diffusion. La composition de la solution en un

(1) MARIGNAC. *Annales de Chimie-Physique*. 1874. 1. 274.

point serait fonction de la distance de ce point au solide. La concentration au moment de la dissolution serait ainsi plus grande au contact du solide qu'au sein de la solution surnageante.

Les corps qui se forment durant la réhydratation agissent d'autant plus énergiquement sur les vitesses de réactions que le contact est mieux assuré entre le solide et le liquide. Or dans la pratique, le plâtre se trouve gâché intimement avec l'eau, la surface du solide est considérable et les intervalles entre les grains sont de très petites dimensions. Tous ces facteurs augmentent les vitesses d'hydratation et de dissolution. Si l'on étudie la prise du plâtre en présence de beaucoup d'eau il est donc nécessaire, pour connaître ce qui se passe dans les conditions habituelles de gâchage, de maintenir une agitation violente et de déterminer l'influence sur la composition de la solution des proportions relatives du solide au liquide. Par addition de 1 à 5 g. de solide à 100 g. d'eau environ nous avons évité une prise en masse avec les moyens d'agitation employés. La solution avait alors une composition uniforme.

Nous avons suivi les transformations qui ont lieu durant la réhydratation du sulfate de chaux au moyen de la conductibilité électrique et de la calorimétrie. Nous avons pu ainsi déterminer à chaque instant, soit la composition de la solution, soit l'état de réhydratation du solide. Ces méthodes présentaient en outre l'avantage de ne pas nécessiter de prélèvements de corps qui font varier au cours d'une expérience les proportions relatives du solide au liquide et par suite les conditions de dissolution. De plus les méthodes analytiques habituelles toujours assez longues risquaient de donner des résultats inexacts du fait de la rapide hydratation de certains plâtres. Seules des mesures rapides comme celles de la conductibilité électrique ou du dégagement de chaleur pouvaient nous permettre de suivre de telles réactions.

Produits employés. — Les états antérieurs et la présence d'impuretés ou de germes ayant, comme nous le verrons par la suite, une grande influence sur la formation des solutions sursaturées nous avons d'abord utilisé comme produit initial le sulfate de chaux pur et précipité. Nous avons dû rejeter le produit du commerce qui, ayant déjà subi une déshydratation partielle lors du séchage, était formé d'un mélange de bi-hydrate et de semi-hydrate.

Nous avons alors préparé du sulfate de chaux bihydraté pur par action de l'acide sulfurique sur des solutions diluées de chlorure de calcium. Le produit, lavé jusqu'à disparition de HCl , était maintenu au contact d'eau distillée pendant plusieurs jours puis séché à l'air à la température ambiante. Ce corps devant être utilisé pour des mesures de conductibilité électrique, nous avons vérifié qu'il ne contenait pas des impuretés pouvant fausser les déterminations. La résistance de la solution restait la même après plusieurs renouvellements de l'eau au contact du solide. D'autre part la perte d'eau par chauffage dans l'air sec montrait que le produit était constitué uniquement de bi-hydrate (gypse).

Dans chaque série d'expériences sur les vitesses de dissolution nous avons employé le produit d'une même préparation afin d'être certain que l'état physique (grosseur et forme des cristaux, etc.) soit le même d'une expérience à l'autre.

Nous avons ensuite étudié quelques plâtres industriels.

Cuisson. — Pour les préparations de sulfate anhydre nous avons employé un four électrique contenant un tube parcouru par un courant d'air sec privé de CO_2 . La quantité de gypse à déshydrater était inférieure, dans presque toutes les cuissons, à 5 g. Le produit, réparti en couche mince dans une nacelle, était introduit dans le four lorsque celui-ci était en état d'équilibre de température. La durée de cuisson était d'une heure dans la plupart des cas. Dans ces conditions la température mesurée par un couple thermo-électrique placé

au contact du solide était bien celle de toute la masse. Le produit sorti du four était conservé à l'abri de l'humidité de l'air dans des tubes bouchés soigneusement à l'émeri.

Les conditions de préparation du semi-hydrate $\text{SO}^4\text{Ca} \cdot \frac{1}{2}\text{H}^2\text{O}$, qui ont une grande influence sur la marche de la réhydratation, sont indiquées pour chaque expérience.

CONDUCTIBILITÉ ÉLECTRIQUE. Principe. — Cette méthode avait déjà été employée par Budnikoff⁽¹⁾. Malheureusement ce savant n'avait pas tenu compte de la remarque de Marignac relative à la lenteur des diffusions dans les solutions de sulfate de chaux.

Il a mesuré les résistances électriques des solutions surnageant une masse de plâtre et a déduit la composition de ces solutions sursaturées par extrapolation des valeurs des résistances des solutions non saturées. Aussi il n'est pas étonnant qu'il ait trouvé des concentrations quatre fois plus faibles que celles indiquées par Marignac.

Nous avons obtenu, par agitation énergique du sulfate de chaux déshydraté avec de l'eau, des solutions dont la composition à un instant donné était la même en tous les points. Après avoir déterminé expérimentalement les relations entre la résistance électrique et la concentration nous avons pu étudier, par la mesure des résistances, la variation de composition des solutions durant l'hydratation du sulfate de chaux.

Mesure des résistances. — Le sulfate de chaux déshydraté était introduit dans un vase à électrodes permettant de mesurer la résistance électrique des solutions. La figure 1 représente le modèle d'appareil que nous avons employé. La disposition verticale des disques de platine *ab* évitait un dépôt de solide à leur surface. Ces disques avaient été préalablement platinés par passage, pendant une nuit dans du chlo-

(1) BUDNIKOFF, *Zts. f. an. und allg. Chemie*, déc. 1922. t. 125, p. 257.

rure de platine, d'un courant électrique d'intensité telle que le dégagement gazeux était à peine visible à l'œil.

Les résistances électriques et les solubilités variant avec la température, l'appareil était placé dans un thermostat dont la température était maintenue constante à un dixième de degré près pour les températures de 20 à 30° et à un demi-degré près vers 80°.

L'eau portée à la température du thermostat était ajoutée

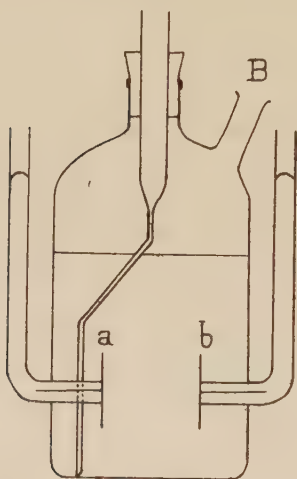


Fig. 1. — Appareil employé pour la mesure des résistances électriques des solutions.

toujours en même quantité par l'orifice B. L'agitation par un courant d'air nous a donné les meilleurs résultats de régularité. L'air arrivait par une pointe effilée reposant sur le fond de la cuve. Il passait auparavant dans deux tubes à potasse et dans quatre laveurs à eau dont les deux derniers étaient plongés dans le thermostat. Un manomètre de Venturi placé avant le vase à électrodes permettait de vérifier la régularité du débit. Le nombre de bulles passant par minute dans l'un des laveurs était compté de temps en temps.

Nous pouvions ainsi vérifier que la pointe effilée plongeant dans la solution n'était pas partiellement obstruée ce qui aurait eu pour effet d'augmenter la pression pour un même débit gazeux et de faire varier les conditions d'agitation.

La résistance de la solution était mesurée au moyen d'une boîte à pont. Nous n'avons pas eu de difficultés dues à la polarisation.

Mesure des concentrations en sulfate de chaux. — Il ne nous restait plus qu'à déterminer les résistances des solu-

tions de différentes concentrations. Ces mesures étaient un étalonnage de la cuve à électrodes en fonction de la température et de la concentration.

Les solutions de concentration inférieure à la solubilité du gypse étant très stables nous les avons obtenues par dilution d'une solution saturée.

Pour les solutions plus concentrées nous avons dû opérer d'une façon différente. Certaines solutions sursaturées correspondant aux concentrations maxima observées ne changeant pas de composition, ainsi que nous le verrons par la suite, pendant un temps suffisant pour permettre de faire une prise du liquide. Lors de nos premiers travaux nous opérons de la façon suivante : La solution sortie du thermostat était filtrée rapidement, pesée et analysée. Mais cette méthode n'est pas correcte. Malgré la rapidité de l'opération il y a variation de température de la solution. Il en résulte soit un dépôt sur le filtre soit une dissolution de la petite quantité de solide se trouvant au contact de la solution. L'erreur est d'autant plus grande que la température de la solution est plus éloignée de la température ambiante et que la filtration est moins rapide ⁽¹⁾. Nous avons alors employé une autre méthode qui nous a donné entière satisfaction. Un filtre renversé, formé par un tampon d'ouate et d'amiante et maintenu en place par l'étranglement d'un tube de verre, était plongé dans la solution à étudier (fig. 2). Une

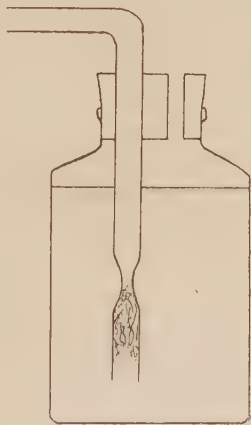


Fig. 2.
Pipette avec filtre renversé.

⁽¹⁾ Nous avons ainsi obtenu : 8,9 g. exactement à 20° ; 7,3 g. au lieu de 7,6 à 30° et 6,7 au lieu de 6,2 à 40°, *Comptes rendus*, 1923, t. CLXXVII, p. 113.

légère aspiration permettait de séparer le solide du liquide à la température du thermostat. La prise était pesée et le sulfate de chaux dosé soit par évaporation, déshydratation à 250° et pesée, soit par titrage de la chaux au moyen de l'oxalate et du permanganate. Le permanganate avait été préalablement titré avec un poids connu de gypse. La concentration de la solution en sulfate de chaux était calculée en grammes de SO_4Ca dissous dans 1.000 g. d'eau.

Nous avons pu déterminer la composition de solutions de concentrations intermédiaires entre celles obtenues précédemment en mettant à profit la lenteur de certaines réactions. La prise de la solution était faite comme ci-dessus en ayant soin de vérifier que la résistance électrique de la solution était bien la même avant qu'après la prise.

Nous avons alors tracé les courbes représentant la concentration en fonction de la résistance pour les températures de 16°5, 20°, 30°, 40°, 50°, 60° et 80° (chap. VI). Il nous était alors facile de suivre les variations de composition de la solution pendant la prise du plâtre.

Précision. — Les erreurs dues aux mesures de résistance pouvaient entraîner une erreur de 10/0 sur la concentration. Nous avons considéré cette précision comme suffisante dans cette étude de vitesse de réactions, le mode d'agitation causant des erreurs beaucoup plus élevées.

CALORIMÉTRIE. — La calorimétrie nous a permis de vérifier les interprétations des résultats obtenus par conductibilité. Elle a de plus été un moyen très fécond de comparaison de différents plâtres.

M. Cloez (1) avait déjà étudié le dégagement de chaleur qui se produit dans le cas du gâchage du plâtre avec un poids égal d'eau. Mais dans une telle pâte peu conductrice

(1) CLOEZ, *Bulletin Société Chimique*, 1903, t. XXIX, p. 171.

de la chaleur les variations de température dues au milieu ambiant ne se propagent que lentement vers l'intérieur. La température n'est plus la même en tous les points et l'état physique de la masse se modifie durant la prise. Il est alors impossible de faire les corrections très importantes du refroidissement par observation de la marche de la température avant et après l'expérience. De plus M. Cloez n'a pas indiqué les dégagements de chaleur correspondant à chacune des transformations qui ont lieu lors de la prise.

Comme nous nous étions proposé d'étudier au moyen de la calorimétrie les variations dans la marche de la réhydratation suivant les conditions de préparation et de gâchage du plâtre, il était nécessaire que nous puissions faire les corrections de température. Nous avons alors opéré de la façon suivante : de petites quantités de sulfate de chaux (de 1 à 8 g.) étaient ajoutées à 100 cm³ d'eau contenue dans un vase de Dewar. Les dégagements de chaleur de l'ordre du degré étaient observés avec un thermomètre gradué en centièmes de degré. La capacité calorimétrique de l'ensemble (eau, vase, thermomètre) avait été déterminée préalablement par deux méthodes : au moyen de l'échauffement produit par un bloc de cuivre porté à une température voisine de 100° et par observation de la variation de température causée par dissolution d'un poids connu de sulfate de potasse (chaleur de dissolution de SO_4K_2 -6.380 cal. d'après Thomsen).

Devant la nécessité d'avoir une agitation assez violente pour éviter une agglomération lors de la prise et assez régulière pour étudier les variations de vitesse de réaction nous avons dû employer l'air comprimé. L'agitation rapide au moyen d'un moteur était très irrégulière. L'air passait avant d'arriver au calorimètre dans six laveurs de 500 cm³ à moitié remplis d'eau à la température de la salle que nous maintenions aussi constante que possible pendant chaque expérience (1 à 2/10° de degré près).

L'air saturé d'eau restait donc à une température constante

et arrivait dans le fond du Dewar. Un manomètre de Venturi permettait de s'assurer de la régularité du débit. L'air passait dans le calorimètre jusqu'à ce que l'équilibre de température soit atteint. Le produit était alors ajouté.

Un dégagement de chaleur était représenté en fonction du temps par une courbe de la forme ci-dessous (fig. 3). Le point

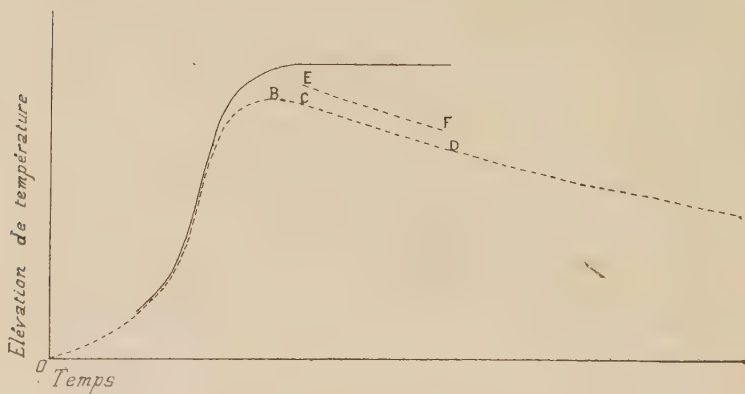


Fig. 3. — Courbe calorimétrique lue : en trait pointillé
Courbe calorimétrique corrigée : en trait plein.

B correspond à une égalité entre le dégagement de chaleur et le refroidissement causé par l'influence extérieure et par l'agitation au moyen de l'air arrivant à la température initiale du calorimètre. Afin de déterminer ce refroidissement pour la température du calorimètre correspondant au maximum B de la courbe nous ajoutons, lorsque la température s'était abaissée jusqu'en D, quelques gouttes d'eau bouillante dont le poids ne changeait pas sensiblement la capacité calorifique de l'ensemble. La température était alors reportée un peu au-dessus de celle correspondant au point B et la marche du refroidissement était à nouveau observée suivant EF. Nous pouvions alors corriger l'influence du refroidissement pendant toute la réaction dont la fin correspond au point C à partir duquel les courbes CD et EF sont parallèles.

L'agitation employée occasionnait de grandes corrections lorsque les expériences duraient une heure ; aussi, malgré les précautions prises les résultats dans ce cas sont susceptibles d'erreurs de 5 à 7 o/o. Ils permettent néanmoins de suivre la marche de la réhydratation et de comparer la prise des différents plâtres avec beaucoup plus de précision que par les méthodes employées jusqu'à présent (examen microscopique, mesures de résistance mécanique, etc.).

CHAPITRE III

RÉHYDRATATION DU SULFATE DE CHAUX CUIT A 145°-150°

ÉTUDE AU MOYEN DE LA CONDUCTIBILITÉ ÉLECTRIQUE. — Nous avons étudié d'abord à 30° puis à 20° et à 40° la composition de la solution se formant au contact du sulfate de chaux partiellement ou totalement déshydraté. Le solide était ajouté en quantité telle qu'il restait en notable excès pendant toute la durée de l'expérience. Le sulfate anhydre était préparé dans un courant d'air sec et le semi-hydrate à l'éluve en creuset couvert ⁽¹⁾.

Dissolution à 30°. — 50 cm³ d'eau redistillée étaient ajoutés à 0,79 g. de SO⁴Ca contenu dans une cuve à électrodes. On constatait, si l'on prenait soin d'agiter suffisamment la solution (100 cm³ air par minute), que la concentration augmentait rapidement et arrivait à une valeur qui se maintenait fixe jusque vers la 20^e minute. Puis la concentration diminuait pour arriver finalement à celle correspondant à la solubilité du gypse (courbe I, fig. 4).

En faisant varier les proportions relatives du solide au liquide, on arrivait toujours à la même concentration maxima et d'autant plus rapidement qu'il y avait plus de solide et que l'agitation était plus violente. La solution filtrée restait limpide pendant un quart d'heure environ. Il y avait donc un certain temps pendant lequel le solide était en équi-

⁽¹⁾ P. JOLIBOIS et P. LEFEBVRE, *Comptes rendus Académie des Sciences*, t. CLXXVI, p. 1317, 1923.

libre avec la solution. Cette solution, sursaturée par rapport au gypse, laissait déposer des cristaux dès qu'il apparaissait un germe de ce corps stable. Cette dernière phase correspondait à la branche de courbe CD.

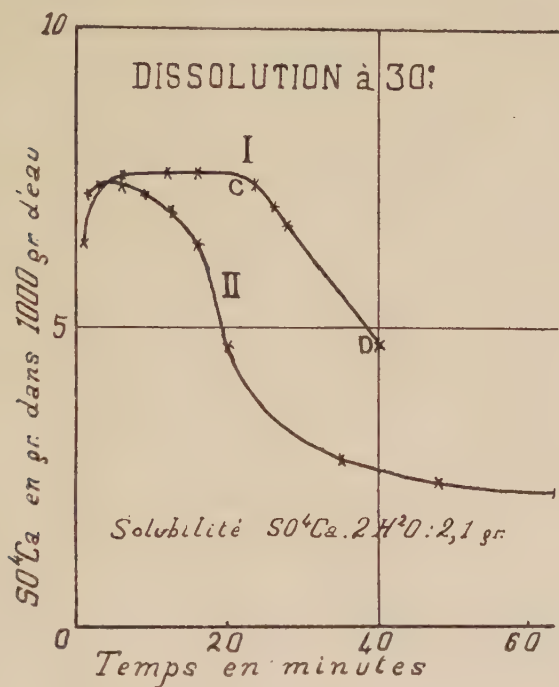


Fig. 4. — Composition de la solution pendant l'hydratation à 30° du sulfate de chaux déshydraté à 145°.

Quand on remplaçait le sulfate de chaux anhydre par du semi-hydrate, on obtenait une solution dont la concentration maxima n'était que très peu inférieure à celle obtenue avec le sulfate anhydre (7,4 g. SO^4Ca dans 1 000 g. d'eau au lieu de 7,6) (courbe II). Mais le maximum n'était plus un palier comme dans le cas du sulfate anhydre.

Le tableau ci-dessous donne, en fonction du temps, la composition des solutions obtenues lors de la réhydratation du sulfate de chaux.

Temps en minutes.	Concentration de la solution en g. de SO^4Ca dans 1000 g. d'eau par dissolution de :	
	0,79 g. SO^4Ca dans 50 cc. eau	0,840 g. SO^4Ca $\frac{1}{2}$ H^2O dans 50 cc. eau
1	6,40	
2	7,00	7,20
3		7,40
6	7,55	7,35
9		7,25
12	7,60	
13		7,00
16	7,60	6,40
20		4,70
23	7,40	
26	7,00	
28	6,75	
35		2,80
40	4,70	courbe II
48	courbe I	2,45
67		2,25

Dissolution à 20°3 et à 40°. — Les courbes représentant la concentration en fonction du temps sont semblables à celles obtenues à 30° (fig. 5 et 6). La dissolution à 40° fournit bien, comme à 20°3 et à 30°, des solutions sursaturées par rapport au gypse qui laissent déposer des cristaux. Le plâtre est donc susceptible de faire prise à 40°, contrairement à l'opinion de différents auteurs ⁽¹⁾.

(1) VAN T'HOFF, *Loc. cit.*; FRITSCH, *Le plâtre*, p. 54.

Dissolution à 20°3				Dissolution à 40°			
Temps en minutes	SO ⁴ Ca en g. contenus dans 1000 g. d'eau après addition de 50 cm ³ d'eau			Temps en minutes	SO ⁴ Ca en g. dans 1000 g. d'eau après addition de 50 cm ³ eau		
	à 0,79 g. SO ⁴ Ca	0,842 g. SO ⁴ Ca. 0,49 H ² O	à 0,8495 g. SO ⁴ Ca. 0,57 H ² O		à 0,79 g. SO ⁴ Ca	à 0,852 g. SO ⁴ Ca. 0,59 H ² O	
1	6,85	7,30	4,3	1	5,25	5,95	
2		8,25	7,30	2	6,10	6,10	
3	8,10			3	6,20		
5	8,65	8,55	7,60	6	6,20	6,15	
6	8,85			9	6,20	5,95	
8	8,90			12	6,20		
10	8,90	8,65		13	6,10	5,75	
13		8,70	8,25	14	5,95		
16		8,25		15		5,55	
17	8,90			18	5,65		
18		8,05	8,45	22		4,25	
19			8,25	23	4,90		
20	8,80		8,10	28		3,45	
22		7,60	courbe B	46	2,85		
23	8,45						
32	7,44	5,50					
	courbe 1	3,90			courbe 2	courbe C	
50		3,35					
70		courbe A					
160	2,10						

Le sulfate anhydre donnait des solutions qui restaient un quart d'heure environ sans cristalliser (courbes 1 et 2). La concentration de ces solutions, variable avec la température, est donc une propriété spécifique du solide. Il y avait, dans 1 000 g. d'eau : 8,9 g. SO⁴Ca à 20°3 ; 7,6 g. à 30°, 6,2 g. à 40°.

La concentration des solutions préparées avec le semi-hydrate variait d'une façon continue (courbes A, B et C). Les maxima restaient inférieurs aux paliers obtenus avec le sulfate anhydre et changeaient de valeur avec la quantité de solide. Ils correspondaient alors à une égalité entre une vitesse de dissolution et une vitesse de cristallisation. Cette cristallisation commençait dès l'addition de l'eau au solide. Le semi-

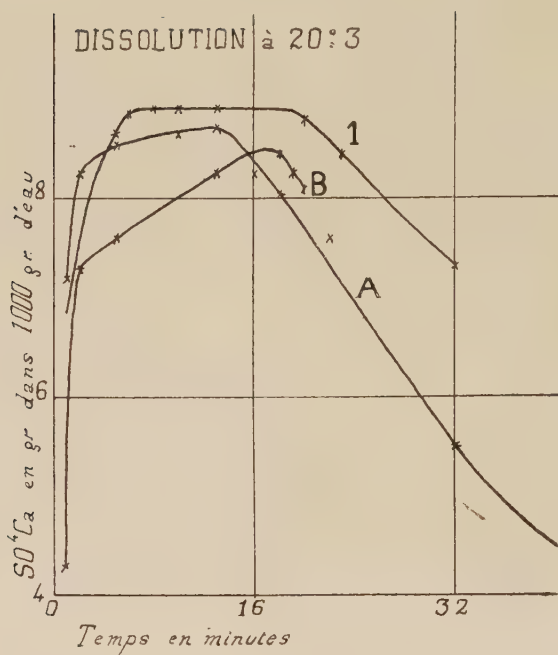


Fig. 5. — Composition de la solution à 20°3 pendant l'hydratation du sulfate de chaux déshydraté à 145°.

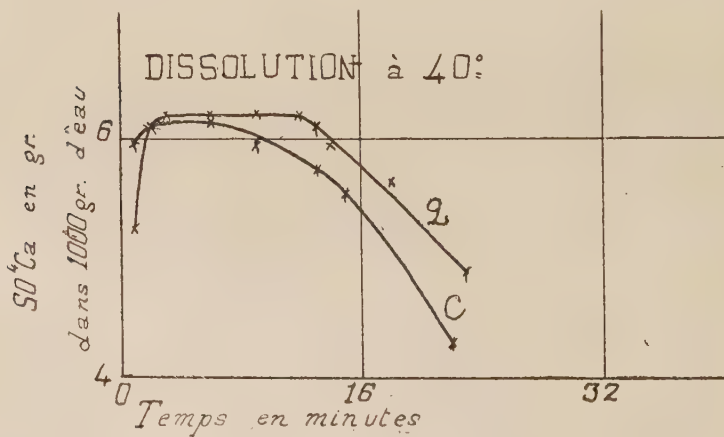


Fig. 6. — Composition de la solution à 40° pendant l'hydratation du sulfate de chaux déshydraté à 145°.

hydrate préparé à l'étuve à 145° contenait des germes de bi-hydrate qui amorçaient la cristallisation, même lorsque le bi-hydrate avait perdu globalement plus d'eau que la quantité correspondant à la formation du semi-hydrate (courbe A obtenue avec $\text{SO}^4\text{Ca.}0,49\text{H}^2\text{O}$). Il était par conséquent impossible d'obtenir dans ce cas une solution saturée de semi-hydrate. Mais la faible différence (inférieure à 4 o/o) entre la concentration maxima de la solution momentanément stable obtenue avec le sulfate anhydre et celle de la solution instable obtenue avec $\text{SO}^4\text{Ca.} 1/2\text{H}^2\text{O}$ nous a permis de supposer que le sulfate anhydre était immédiatement transformé au contact de l'eau en semi-hydrate qui fournissait une solution saturée de ce corps. L'absence de germes de bi-hydrate dans le sulfate totalement déshydraté évitait la cristallisation immédiate de cette solution sursaturée instable.

L'action des mélanges d'eau et d'alcool sur le sulfate de chaux anhydre préparé à 150° a vérifié l'avidité de ce corps pour l'eau. 0,79 g. de SO^4Ca était laissé en contact pendant 25 heures avec 50 cm³ de mélange eau-alcool. Le solide était ensuite essoré sur creuset de Gooch, lavé avec quelques centimètres cubes d'alcool à 95° et séché dans un dessiccateur à chlorure de calcium. Le lavage à l'alcool à 95° sur le filtre et la conservation dans le dessiccateur ne décomposaient pas le sulfate de chaux bi- et semi-hydraté tandis que le sulfate anhydre reprenait par ce traitement $0,23\text{H}^2\text{O}$.

*Composition du solide après 25 heures de contact
avec un mélange eau-alcool.*

Alcool à 20 o/o en volume		$\text{SO}^4\text{Ca.} 2 \text{ H}^2\text{O}$
» 40 o/o	»	$\text{SO}^4\text{Ca.} 1,71\text{H}^2\text{O}$
» 50 o/o	»	$\text{SO}^4\text{Ca.} 1,17\text{H}^2\text{O}$
» 60 o/o	»	$\text{SO}^4\text{Ca.} 0,77\text{H}^2\text{O}$
» 70 o/o	»	$\text{SO}^4\text{Ca.} 0,55\text{H}^2\text{O}$
» 80 o/o	»	$\text{SO}^4\text{Ca.} 0,50\text{H}^2\text{O}$
» 90 o/o	»	$\text{SO}^4\text{Ca.} 0,50\text{H}^2\text{O}$

Ces résultats (fig. 7) montrent que le sulfate bi-hydraté apparaît dans les mélanges de composition inférieure à 70 o/o en alcool tandis que même avec de l'alcool à 90 o/o la transformation du sulfate anhydre en semi-hydrate est totale. Il n'est donc pas étonnant que le sulfate anhydre, du fait de son avidité pour l'eau, soit transformé instantanément à son contact en semi-hydrate.

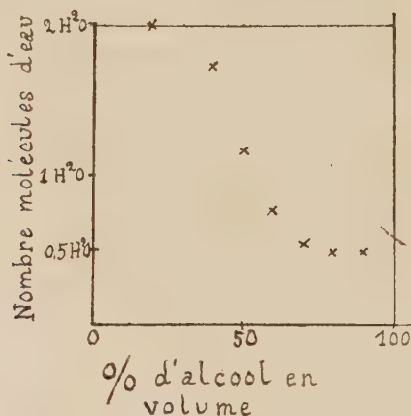


Fig. 7. — Hydratation du sulfate de chaux anhydre cuit à 150° dans des mélanges eau-alcool.

La calorimétrie a pleinement vérifié les conclusions déduites de l'étude de la composition des solutions de sulfate de chaux au moyen de la conductibilité électrique.

CALORIMÉTRIE. — La calorimétrie nous a permis de suivre la réhydratation du semi-hydrate et celle du sulfate anhydre. Une petite quantité de ces corps fut ajoutée à 100 cm³ d'eau agités par un courant d'air saturé d'eau et à débit constant (400 cm³ par minute).

Les dégagements de chaleur en fonction du temps sont indiqués dans le tableau suivant :

Temps en minutes	Dégagement de chaleur en petites calories			
	SO ⁴ Ca 1/2 H ² O 2,628 g. correspondant à 2,465 g. SO ⁴ Ca	SO ⁴ Ca		
		2,47 g.	7,4 g.	10,1 g.
0,5	16,5	48,5		
1	20,4	61,5	156	202,5
1,5				227,5
2	24,3	70	167,3	
4	25,5		169	229,3
6	27		170	230
8			170	230
9	29,5			
10				232
11		73,2	170	
14			173	237,5
15	38			
16			176	245
17			180	
18		73,7		258
19	47,3			267
20	53,2	75	196	
21				298
22			217	319
23				349
24		77	252	387
25	61			418,5
26				431,5
27				435
28	62,2			
29			316,2	443
30		86		
31			321	451
32		92,5		
34				
36		106,5	327	
38		110		459
41	63,5	112,5	329,5	
46		115		466
53		115	334	
55				478
70				477,6

La comparaison des courbes obtenues avec des poids correspondants de sulfate anhydre et semi-hydraté nous montre la différence dans la marche de l'hydratation de ces deux corps (fig. 8).

Le sulfate anhydre donnait après quelques minutes un

dégagement de chaleur supérieur à celui fourni par le semi-hydrate. Cet écart était sensiblement égal à la différence finale des dégagements de chaleur.

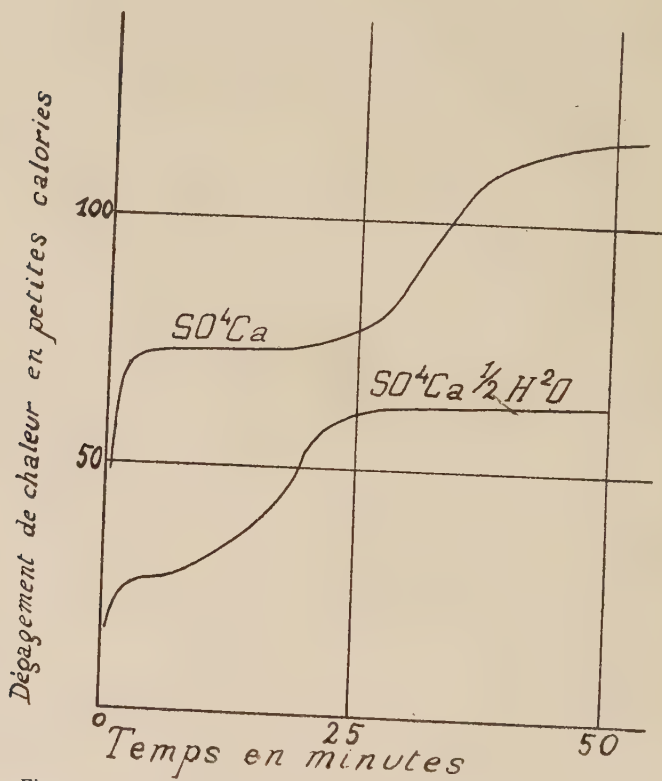


Fig. 8. — Courbes calorimétriques obtenues avec des poids correspondants de sulfate de chaux anhydre et semi-hydraté.

Par addition de quantités croissantes de SO_4Ca on constatait que la différence entre les dégagements de chaleur observés avec SO_4Ca et $\text{SO}_4\text{Ca} \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ était après quelques minutes proportionnelle au poids de SO_4Ca (fig. 9).

L'état final étant le même dans tous les cas, l'excès de chaleur obtenu lors de l'addition à l'eau du sulfate anhydre

correspondait donc à la transformation immédiate de ce corps en semi-hydrate. Lorsque l'on gâche du plâtre anhydre préparé à basse température, il n'y a plus que du semi-hydrate au moment de la prise (cristallisation).

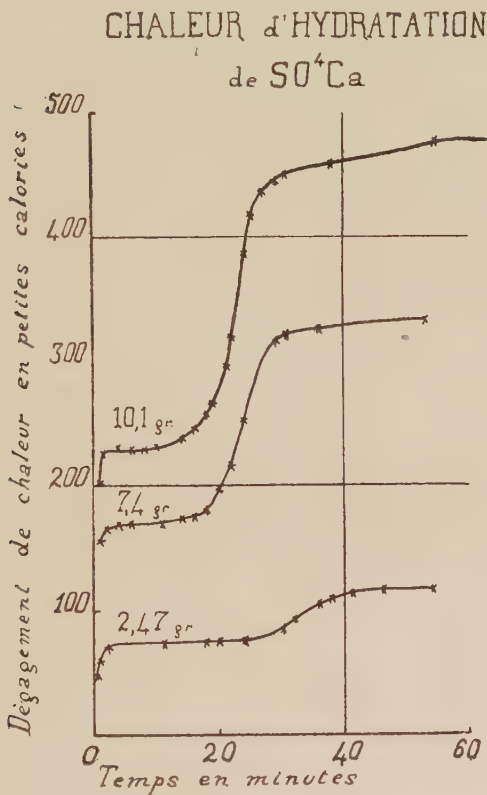


Fig 9. — Courbes calorimétriques obtenues avec des poids variables de sulfate de chaux anhydre cuit à 145° - 150° .

Les courbes obtenues avec le sulfate anhydre présentent un palier indiquant l'absence de phénomènes thermiques. Cet état du mélange correspondait précisément au moment où la conductibilité nous avait indiqué une composition fixe

pour la solution. Il n'y avait alors aucun échange entre le solide et le liquide qui était saturé de semi-hydrate. Puis une quinzaine de minutes après le début de la réaction, un second dégagement de chaleur commençait à se manifester. Si l'on n'avait pas alors agité la solution, il y aurait eu prise en masse. Le second dégagement de chaleur correspond au durcissement du plâtre. Le palier était un peu moins long lorsque l'on prenait des quantités de plus en plus grandes de solide. Ce fait devait provenir simplement de la formation de germes par évaporation de la solution qui était lors des expériences avec 7,4 g. et avec 10,1 g. de SO^4Ca à une température supérieure de plusieurs degrés à la température initiale.

La marche du dégagement de chaleur observé avec le semi-hydrate montre qu'il n'y avait pas un temps d'arrêt dans la réaction. Il y avait simultanément dissolution du semi-hydrate et cristallisation du bi-hydrate. Le sulfate de chaux précipité, déshydraté à l'étuve à 145^0 en creuset fermé jusqu'à perte de poids correspondant à $\text{SO}^4\text{Ca } 1/2\text{H}^2\text{O}$ contenait donc des germes de bihydrate qui provoquaient la cristallisation et rendaient impossible, ainsi que nous l'avions déjà constaté au moyen de la conductibilité, la saturation de la solution en semi-hydrate.

DÉTERMINATION DES CHALEURS DE TRANSFORMATION DU PLÂTRE PRÉPARÉ A 150^0 . — Afin de suivre calorimétriquement l'hydratation du plâtre nous avons déterminé les grandeurs thermiques correspondant à chaque transformation.

Chaleur de transformation de SO^4Ca en $\text{SO}^4\text{Ca } 1/2\text{H}^2\text{O}$. — La différence entre les dégagements de chaleur observés lors de l'hydratation de SO^4Ca et de $\text{SO}^4\text{Ca } 1/2\text{H}^2\text{O}$ donne pour la transformation de 1 g. de SO^4Ca en $\text{SO}^4\text{Ca } 1/2\text{H}^2\text{O}$. 21 petites calories environ. Mais cette méthode de détermination laisse à désirer. Les résultats obtenus par différence

de nombres trouvés dans des expériences assez longues et où par conséquent les corrections sont importantes, peuvent être entachés de grosses erreurs. Nous avons alors repris la détermination de la chaleur de transformation de SO^4Ca en $\text{SO}^4\text{Ca } 1/2\text{H}^2\text{O}$ de deux façons différentes.

Une solution saturée de semi-hydrate, obtenue par agitation énergique de sulfate anhydre et d'eau, était filtrée sur le calorimètre. La solution étant saturée le dégagement de chaleur observé lors de l'addition de sulfate anhydre correspondait à la transformation de ce corps en semi-hydrate. Nous avons ainsi trouvé 20,3 et 20,8 calories pour 1 g. de SO^4Ca . Ces différences assez grandes sont dues à la difficulté de déterminer les grandeurs calorimétriques, correspondant à la formation de corps instables. Nous ne disposions par exemple que de peu de temps avant que la cristallisation commence. Le retard dans l'équilibre de température du calorimètre et du thermomètre est une cause d'erreur dans de telles déterminations. Enfin la solution pouvait ne plus être tout à fait saturée à cause de la légère variation de température qui peut avoir lieu lors de la filtration.

Nous avons alors employé une méthode plus simple. Une quantité quelconque de sulfate anhydre était introduite dans le calorimètre. Lorsqu'il n'y avait plus de dégagement de chaleur, c'est-à-dire lorsque la solution ne dissolvait plus de solide (palier de la courbe) il était ajouté un poids connu de sulfate anhydre. Le dégagement de chaleur qui s'ensuivait correspondait à la transformation de l'anhydre en semi-hydrate. Nous avons ainsi trouvé un dégagement de chaleur de 19,6 à 20,5 calories par gramme de SO^4Ca soit 2 700 calories environ par molécule.

Chaleur de transformation de $\text{SO}^4\text{Ca } 1/2\text{H}^2\text{O}$ en $\text{SO}^4\text{Ca } 2\text{H}^2\text{O}$. — Nous avons ajouté de petites quantités (de 0,7 g. à 4 g.) de semi-hydrate à 100 cm³ d'eau. La réhydratation était activée par la présence de gypse.

Les dégagements de chaleur observés étaient compris entre 3500 et 3700 calories pour une molécule. Cette chaleur de transformation est due, ainsi que nous l'avons vu précédemment, à deux phénomènes : la dissolution du semi-hydrate et la cristallisation du bi-hydrate.

Chaleur de dissolution de $\text{SO}^4\text{Ca } 1/2\text{H}^2\text{O}$. — Le semi-hydrate obtenu par hydratation à l'air du sulfate anhydre fournit, comme nous le verrons par la suite, une solution saturée momentanément stable. Les résultats étaient compris entre 2900 et 3200 calories.

La dissolution du semi-hydrate n'absorbe donc pas de la chaleur comme le supposait Cloez ⁽¹⁾.

Chaleur de cristallisation de $\text{SO}^4\text{Ca } 2\text{H}^2\text{O}$. — Il nous restait à déterminer la chaleur de dissolution ou de cristallisation du gypse. Mais ce corps ne se dissout que très lentement et ne donne lieu lors de sa dissolution jusqu'à saturation qu'à une variation de température de l'ordre d'une fraction de centième de degré. Aussi devant ces difficultés M. de Forcrand ⁽²⁾ a été obligé de déterminer par le calcul la chaleur de dissolution du gypse. Si l'on part au contraire du semi-hydrate on peut avoir des dépôts de gypse de plusieurs grammes. Par déduction de la chaleur de dissolution du semi-hydrate on a la chaleur de cristallisation du bi-hydrate. Mais les erreurs dans la détermination de la chaleur de dissolution du semi-hydrate, qui est beaucoup plus grande que la chaleur de cristallisation du bi-hydrate, ne permettent pas d'obtenir celle-ci avec précision. En prenant les valeurs extrêmes trouvées pour la chaleur de dissolution du semi-hydrate on a pour la chaleur de cristallisation du gypse 400 et 700 calories. La solubilité du gypse passant par un maximum à 38° la chaleur de cristallisation du gypse est nulle à

⁽¹⁾ *Loc. cit.*

⁽²⁾ DE FORCRAND, *Bull. Soc. chim.*, 1900, t. XXXV, p. 781.

cette température et devient négative pour les températures supérieures à 38°.

Nous avons alors pour l'ensemble des transformations de SO^4Ca les résultats suivants.

La transformation de SO^4Ca en $\text{SO}^4\text{Ca. } 1/2\text{H}^2\text{O}$ dégage 2 700 calories.

La transformation de $\text{SO}^4\text{Ca. } 1/2\text{H}^2\text{O}$ en $\text{SO}^2\text{Ca. } 2\text{H}^2\text{O}$ dégage 3 600 calories comprenant :

Chaleur de dissolution de $\text{SO}^4\text{Ca. } 1/2\text{H}^2\text{O}$ à 19°-21°, 3 100 calories.

Chaleur de cristallisation de $\text{SO}^4\text{Ca. } 2\text{H}^2\text{O}$ à 19°-21°, 500 calories.

La concordance entre les résultats de M. de Forcrand (1) obtenus par dissolution complète de petites quantités de sulfate et ceux déterminés par nous en présence d'un grand excès de solide vérifient nos interprétations relatives à la transformation de la masse qui fait prise.

Le premier dégagement de chaleur obtenu par addition de sulfate anhydre à l'eau correspond à la chaleur de transformation en semi-hydrate (20 calories par gramme de SO^4Ca) augmentée de la chaleur de dissolution jusqu'à saturation du semi-hydrate.

Le deuxième dégagement de chaleur correspond à la somme des chaleurs de cristallisation du gypse et de dissolution de tout le semi-hydrate qui était resté en excès lors de la formation de la solution saturée momentanément stable.

CONCLUSIONS. — *La prise du sulfate anhydre cuit à 150° se fait donc en trois temps :*

1° *Transformation totale de SO^4Ca en $\text{SO}^4\text{Ca. } 1/2\text{H}^2\text{O}$ et dissolution de ce corps jusqu'à saturation.*

2° *Arrêt pendant lequel il n'y a pas d'échange entre le liquide et le solide.*

(1) DE FORCRAND, *loc. cit.*

3^o *Cristallisation du bi-hydrate et dissolution du semi-hydrate non dissous dans la première phase, jusqu'à transformation totale en bi-hydrate.*

Le début de la cristallisation correspond au début de la prise. Il se manifeste par une élévation de température de la masse et par une diminution de la concentration de la solution.

Lors de la prise du semi-hydrate préparé à l'étuve à 145° il y a simultanément dissolution du semi-hydrate et cristallisation du bi-hydrate.

Ces résultats vérifient entièrement la théorie de la prise indiquée par M. Le Chatelier. Nous avons en outre montré la différence de marche d'hydratation du sulfate anhydre et du semi-hydrate et observé l'existence d'une solution saturée et momentanément stable de ce dernier corps.

Les phénomènes de sursaturation qui se présentent lors de la réhydratation d'un corps anhydre peuvent être expliqués de la même façon que pour le sulfate de chaux. Lorsque le corps anhydre fournit rapidement au contact de l'eau un hydrate intermédiaire et que la solution reste momentanément en équilibre avec le solide la concentration correspond à la solubilité de cet hydrate intermédiaire. Comme l'hydrate intermédiaire est instable, sa solubilité est plus grande que celle de l'hydrate stable.

CHAPITRE IV

SOLUBILITÉ DE $\text{SO}^4\text{Ca} \cdot \frac{1}{2} \text{H}^2\text{O}$

PRINCIPE. — Les expériences précédentes nous ont montré que le sulfate anhydre préparé à 150° se transforme totalement au contact de l'eau en semi-hydrate qui fournit une solution saturée momentanément stable de ce corps. La différence entre les solubilités du bi-hydrate et du semi-hydrate ayant une grande influence sur la vitesse de cristallisation du plâtre nous avons déterminé la courbe de solubilité du semi-hydrate de 0 à 97° .

MESURES. — L'eau employée pour la préparation de la solution était refroidie jusqu'à une température inférieure de $0^{\circ}6$ environ à celle du thermostat de sorte qu'après l'élévation de température produite par l'hydratation du sulfate anhydre la température de la solution ne diffère pas de plus de $0^{\circ}3$ de celle du thermostat. 3 à 4 g. de sulfate anhydre étaient alors ajoutés à 100 cm^3 d'eau environ contenus dans une fiole qui était portée au thermostat. Après 6 à 7 minutes d'agitation violente nous faisons un prélèvement (25 cm^3 environ) au moyen d'un filtre renversé plongeant dans la solution (V. p. 11).

Soit X le poids en grammes de SO^4Ca dosé dans une prise d'un poids P ; la concentration C en grammes de SO^4Ca dissous dans 1000 g. d'eau était donnée par la formule

$$C = \frac{1000 X}{P - X}.$$

RÉSULTATS

Température	Concentration	Température	Concentration
— 0°1	prise en masse	34°5	6,84
0°9	{ 10,59	42°4	5,88
	{ 10,66	44°8	5,52
	{ 10,45		{ 4,10
5°2	{ 10,6	60°	{ 4,06
	{ 10,3		{ 4,00
14°5	{ 9,88	70°5	3,48
	{ 9,95	79°5	2,94
20°6	{ 8,74	81°	2,80
	{ 8,89	95°5	2,18
21°7	8,83	96°5	2,05
29°3	7,57		

Ces résultats sont représentés par les figures 10 et 11.

La courbe du bi-hydrate est celle déduite des déterminations de Hulett et de Vant'Hoff ⁽¹⁾ ramenées à la concentration en grammes de SO^4Ca dans 1 000 g. d'eau.

Hulett ayant signalé que la forme des grains de sulfate de chaux peut provoquer de grandes variations de la solubilité nous avons repris la détermination de la solubilité du bihydrate à 60° et à 79° avec le produit précipité qui nous avait servi à préparer le sulfate anhydre. Nous avons ainsi obtenu :

à 60°	2,03 g. SO^4Ca dans 1 000 g. d'eau	d'après Hulett 2,00
à 79°	{ 1,88 g.	d'après Hulett 1,865
	{ 1,92 g.	

Nous pouvons donc considérer que la forme des cristaux n'a pas introduit une erreur importante dans nos mesures. Nous reviendrons d'ailleurs lors de l'étude des vitesses de cristallisation sur les différences des résultats relatifs à la solubilité du gypse publiés par différents auteurs.

⁽¹⁾ HULETT et ALLEN, *Journ. Amer. Chem. Soc.*, 24, 667, 1902, VANT'HOFF, *Zts. f. ph. Ch.*, 45, 2 68, 1903 et *Tables de LANDOLT*, 462, 1912.

La forme de la courbe du semi-hydrate montre que la solubilité de ce corps décroît rapidement quand la température s'élève. La partie de la courbe relative aux températures inférieures à 15° (pointillé) est peu précise à cause de la

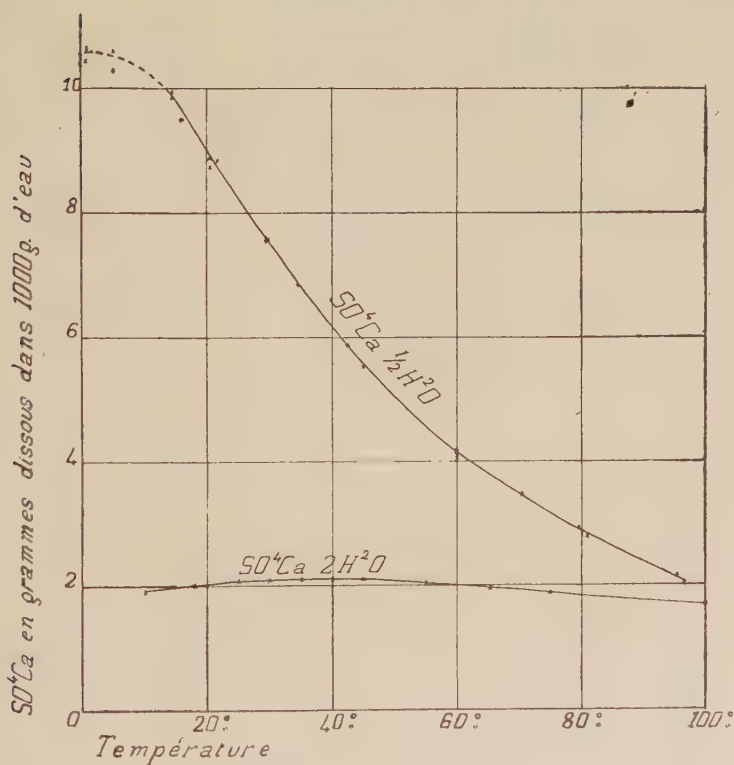


Fig. 10. — Courbe de solubilité de $\text{SO}_4\text{Ca } 1/2 \text{ H}_2\text{O}$.

rapidité avec laquelle la solution de semi-hydrate laisse déposer des cristaux. L'aplatissement de la courbe pour des températures inférieures à 16° indique une diminution de la chaleur de dissolution du semi-hydrate.

La partie inférieure de la courbe du semi-hydrate prolongée au delà de 96° coupe la courbe du bi-hydrate à 107°

(fig. 11). Cette température est précisément le point de transformation du bi-hydrate en semi-hydrate que Vant'Hoff a déterminé par mesure des dilatations et des tensions de vapeur.

Toute la courbe de solubilité que nous avons déterminée

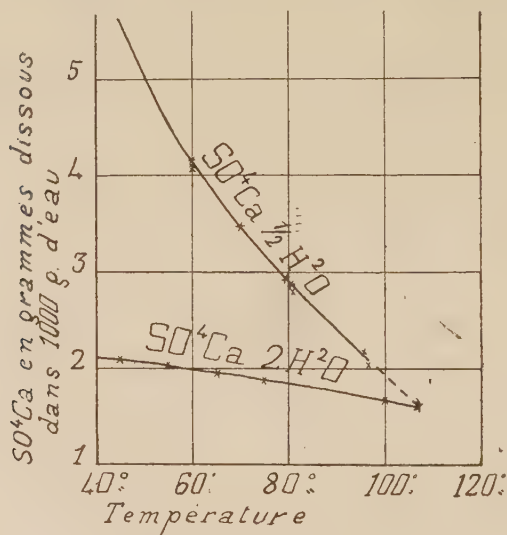


Fig. 11. — Solubilité de $\text{SO}_4\text{Ca } \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$.

appartient donc bien au semi-hydrate. Le sulfate de chaux anhydre préparé à basse température se transforme entièrement et rapidement en semi-hydrate quelle que soit la température de l'eau avec laquelle on le met en contact.

CONCLUSIONS. — Vant'Hoff avait déterminé la solubilité du semi-hydrate à 107° , température à laquelle ce corps est en équilibre avec le bihydrate. Marignac avait d'autre part constaté que le sulfate de chaux déshydraté à 135° - 140° fournissait des solutions qui contenaient, après dix minutes d'agitation à la température ambiante jusqu'à 9,1 g. dans 1 000 g. d'eau.

La transformation immédiate au contact de l'eau du sulfate de chaux anhydre cuit à basse température en semi-hydrate observée précédemment nous a permis de préparer des solutions saturées de semi-hydrate qui restent suffisamment de temps sans cristalliser pour permettre de déterminer la solubilité du semi-hydrate. Nous avons pu ainsi construire la courbe de solubilité de 0 à 97° de ce corps instable.

CHAPITRE V

INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE DE CUISSON SUR LA VITESSE D'HYDRATATION DU SULFATE DE CHAUX ANHYDRE

Nous avons étudié au moyen de la calorimétrie et de la conductibilité électrique l'influence de la température de cuisson sur la vitesse d'hydratation du sulfate de chaux anhydre.

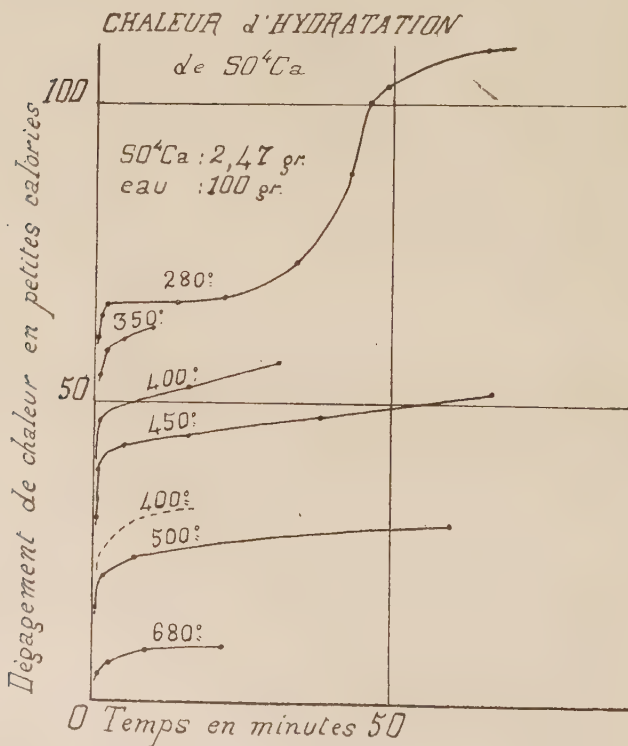


Fig. 12. — Courbes calorimétriques obtenues avec un même poids de sulfate anhydre cuit à différentes températures.

CALORIMÉTRIE. — Nous avons mesuré, en fonction du temps, les dégagements de chaleur fournis par un même poids de sulfate anhydre (2,47 gr.) ajouté à un même volume d'eau (100 cm³). Le sulfate anhydre était préparé à partir du sulfate précipité cuit une heure à 280°, 350°, 400°, 450°, 500°, 680°. La solution était agitée par un courant d'air saturé d'eau à raison de 400 cm³ par minute). Les résultats sont indiqués dans le tableau ci-dessous. Ils sont représentés par la figure 12.

Temps en minutes	Dégagement de chaleur en petites calories par addition à 100 cm ³ d'eau de 2,47 g. de SO ⁴ Ca cuit à :						
	280°	350°	450°	500°	680°	400° — préparé à partir sulfate précipité	400° — préparé à partir de pierre à plâtre
0,5	60,6		30,9	16,6		40,2	20
1	64,2	54,3	38,7	20,1	4,7	47	23,6
2	66,4	58,7		21			25,7
3			41,1	22,3	6,6	48,5	
5		60,7	42,6		7,4		
7				24,2			
9					8,9		30
10		62,5					
14	66,7						
16						52,8	32
18			44,2				
19	67						
22	67,8						
26	68,5				9,3		
30	70						
31						57	
34	73,8						
38	80		47,6				
43	93,2						
46	100,3						
49	103						
54	105,8						
60				30			
61	108,2						
66	109,2		52				
70	109,4						
							courbe en pointillé

Avec le sulfate anhydre cuit à 280° nous avons obtenu une courbe calorimétrique semblable à celle du sulfate préparé à 145° . La réaction est terminée après une heure environ. L'hydratation du sulfate anhydre cuit à une température inférieure à 280° se fait donc de la façon que nous avons indiquée pour le sulfate cuit à 145° .

Le phénomène d'hydratation change d'allure lorsque le sulfate a été cuit au-dessus de 280° . Il y a toujours un dégagement rapide de chaleur. Mais ce dégagement est d'autant plus petit que la cuisson a été faite à température plus élevée (fig. 12). Le dégagement de chaleur observé après 10 minutes est de :

62	calories	pour	SO^4Ca	cuit à	350°
50	»	»	»	»	400°
43	»	»	»	»	450°
25	»	»	»	»	500°
9	»	»	»	»	680°

Les courbes calorimétriques du sulfate anhydre cuit au-dessus de 300° ne présentent plus de palier. La réaction se continue régulièrement et n'est pas terminée après une heure. Nous n'avons pas jugé utile de prolonger ces expériences à cause de l'importance des corrections dues au refroidissement.

En comparant différents sulfates anhydres préparés à partir de sulfates précités, nous avons été surpris, après avoir remarqué une concordance pour des températures de cuisson inférieures à 500° , de constater avec le produit du commerce cuit au-dessus de 600° , une nouvelle augmentation dans le dégagement rapide de chaleur. L'analyse du produit a montré la présence, dans le sulfate du commerce, de chaux et de carbonate de chaux (3 o/o) qui sont décomposés lors de la cuisson et dont la chaleur d'hydratation vient fausser les résultats calorimétriques.

Avec de la pierre à plâtre broyée au mortier d'agate et cuite à 400° , nous avons eu (dernière colonne du tableau)

après dix minutes un dégagement de chaleur de 32 calories tandis qu'il était de 50 calories pour le sulfate précipité déshydraté dans les mêmes conditions (avant-dernière colonne du tableau). La vitesse de réaction ne varie donc pas seulement avec la température de cuisson, mais aussi avec l'état physique du gypse employé. Le sulfate de chaux anhydre cuit au-dessus de 300° présente ainsi le même phénomène que la chaux vive dont la vitesse d'hydratation varie avec la température de cuisson et avec l'état des corps ayant servi à la préparer. Cette différence dans les vitesses d'hydratation de plâtres cuits à une même température explique les discordances des résultats obtenus dans l'étude de la prise des plâtres cuits à 600°, 700° et 800°.

L'étude des plâtres cuits à haute température se faisait jusqu'à présent par l'examen au microscope et par séparation des grains de différentes grosseurs. L'emploi de tamis à mailles de plus en plus resserrées ne peut donner que des renseignements très approximatifs sur la surface des cristaux. La calorimétrie est au contraire un moyen de mesure très pratique de la vitesse d'attaque des cristaux et par suite de la faculté de faire prise d'un plâtre donné.

CONDUCTIBILITÉ ÉLECTRIQUE. — Tandis que la calorimétrie ne nous permettait d'observer que le début de l'hydratation du sulfate cuit au-dessus de 280° la conductibilité électrique nous a permis de suivre l'hydratation jusqu'à transformation complète.

Nous avons ajouté, comme dans les expériences de conductibilité décrites précédemment, du sulfate de chaux déshydraté à différentes températures (0,79 g. SO_4Ca) à un même volume d'eau (50 cm^3) contenue dans une cuve à électrodes maintenue au thermostat à 30°. La solution était agitée par un courant d'air à raison de 100 cm^3 par minute.

SO^4Ca cuit en dessous de 300^0 . — La concentration des solutions obtenues avec du sulfate déshydraté totalement à 150^0 , 200^0 et 300^0 est indiquée dans le tableau suivant :

Temps en minutes	Concentration en grammes SO^4Ca dissous dans 1.000 g. d'eau de la solution obtenue avec SO^4Ca cuit à :			
	150^0	160^0	200^0	300^0 ⁽¹⁾
1	6,40			5,0
2	7,00		6,10	5,70
3			7,40	
4	7,20	7,55	7,55	
5		7,60	7,60	6,65
6	7,55			
7			7,60	7,20
8		7,60	7,60	
10				
11				
12	7,60			7,60
16	7,60	7,60		
17				
18				
22				
23	7,40			
24	7,20	7,40		
25				7,60
26	7,00			
28	6,75	7,00		7,40
29				7,10
31		6,30		
35				5,2
36		4,85		
39		4,00		
40	4,70			
41		3,85		
45				3,70
63				3,10
75				2,80
125				2,50
176		2,10 (solubilité du gypse)		

(¹) 0,79 gr. SO^4Ca et 40 cc. d'eau.

Il y avait au début de l'agitation une période de trouble jusqu'à ce que le solide soit réparti régulièrement dans la solution. D'autre part, le dégagement brusque de chaleur

produit par l'hydratation du sulfate anhydre (0°3) pouvait causer des erreurs dans les premières mesures de conductibilité. Ces causes expliquent les différences de concentration observées après une minute. Après quelques minutes d'agitation tous les sulfates anhydres préparés au-dessus de 300° fournissaient une solution de concentration égale à 7,6 g. SO^4Ca dans 1 000 g. d'eau (solubilité du semi-hydrate à la température de l'expérience = 7,6 g.). Cette solution se maintenait momentanément stable ; puis la cristallisation (prise) se manifestait d'autant plus tôt que la température de déshydratation était moins élevée : après 15 minutes pour du sulfate préparé à 60°, après 25 minutes pour du sulfate préparé à 300°. La concentration diminuait ensuite rapidement pour revenir après 3 heures à la solubilité du gypse. Il y avait alors réhydratation totale du plâtre. L'hydratation du plâtre anhydre cuit au-dessous de 300° se fait donc, quelle que soit la température de cuisson, suivant le processus que nous avons indiqué pour le sulfate cuit à 145°, c'est-à-dire :

1° Transformation très rapide et totale du sulfate anhydre au contact de l'eau en semi-hydrate qui donne une solution saturée momentanément stable de ce corps.

2° Cristallisation de bi-hydrate et dissolution du semi-hydrate jusqu'à transformation complète en bi-hydrate.

SO^4Ca cuit au-dessus de 300°. — Dès que la température de cuisson dépassait 300°, la courbe représentant la concentration de la solution en fonction du temps changeait d'allure (fig. 13). La quantité de sulfate dissous diminuait rapidement avec l'élévation de la température de cuisson. Nous avons alors ajouté 0,395 g. de SO^4Ca à 50 cm³ d'eau, le solide restant en grand excès durant toute l'expérience.

Temps en minutes	Concentration de la solution avec SO^4Ca cuit à :				
	313°	328°	350°	400°	500°
0,5	2,35				
1	3,20				
1,5		2,10			
2	3,80				
3		2,50	1,55		2,00
4	4,35	3,42		2,40	2,10
5		3,55	2,28		
6	4,60				
8					2,25
9		3,85			
10	4,80				2,32
11			2,62		
14				2,60	
19	4,90	4,15			2,42
20					
21			2,85		
25		4,40			
28					
29			2,90		
31				2,75	
37	5,20				
39			2,92		
42		4,40			
55			2,96		2,55
61	5,44			2,80	
66	5,44		3,05		
78			3,10		
87	5,44		3,10		
96		4,40			
111	5,20		3,10	2,90	2,55
158	4,80				

Ces résultats sont représentés par la figure 13.

A cause de la lenteur des variations de concentration avec du sulfate cuit au-dessus de 400°, nous avons remplacé l'agitation au moyen d'air à 30° par l'agitation avec un moteur à la température ambiante (15 à 16°). 100 cm³ d'eau étaient ajoutés à 0,79 g. de SO^4Ca mis dans une fiole de 200 cm³. Deux fioles semblables contenant du sulfate de chaux cuit à deux températures différentes étaient fixées à un agitateur tournant à 90 tours par minute (centrifugation du liquide évitée). De

temps en temps une prise de la solution était introduite dans la cuve à électrodes portée au thermostat à 30° pour la détermination de la concentration puis remise dans la fiole. La solution obtenue avec le sulfate cuit à 800° n'était pas basique au tournesol. De l'acide sulfurique 1/10^e normal laissé plu-

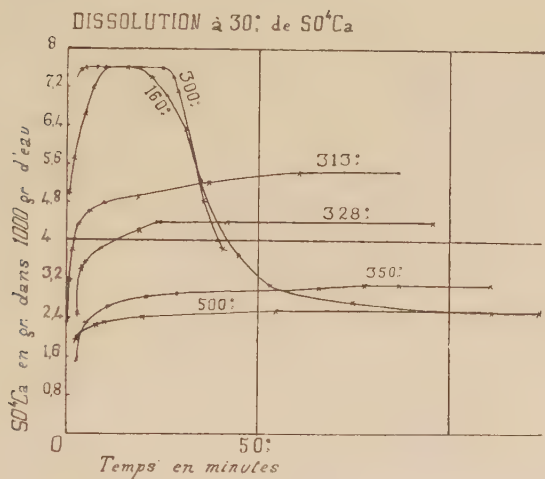


Fig. 13. — Variations de la concentration des solutions obtenues avec du sulfate de chaux déshydraté à différentes températures.

sieurs jours au contact de sulfate cuit à 900° n'était pas absorbé par le solide. Il n'y avait donc pas d'erreurs introduites dans les mesures de conductibilité par la présence d'un sulfate basique ou de chaux libre.

Temps	Concentration en grammes SO^4Ca dans 1.000 g. d'eau de la solution obtenue avec SO^4Ca cuit à :						
	350°	400°	500°	600°	700°	800°	1.000°
12 minutes		2,60					
25 »		2,79	2,65				
30 »	3,55		2,83	2,75	2,30		
40 »							1,46
52 »	3,55						
60 »						1,90	
80 »							1,70
85 »			2,72				
2 heures		3,00				2,08	
2 » 1/2			arrêt	2,96			
4 »	3,55		agitation		2,50		
6 »	3,50		une				
6 » 1/2			dizaine		2,60		
10 »	3,20		d'heures				
20 »		3,12					
22 » 1/2		3,18	2,92				2,28
24 »	2,85						
25 »			2,95		2,80		
25 » 1/2						2,65	
27 » 1/2				2,96			
34 »	2,65						
45 »			2,85				
46 » 1/2				2,90		2,80	
47 » 1/2		2,76					2,40
48 »			2,80				
50 »	2,45						
51 »					2,80		
57 »	2,10						
72 »							2,44
72 » 1/2				2,70			
73 »			2,55				
92 »		2,15					
94 » 1/2						2,80	
95 »			2,50				
96 »		2,10		2,10			
97 »					2,72		
122 »			2,10			2,80	2,44
141 »						2,65	
144 »					2,60		
168 »							
192 »						2,40	
196 »					2,48		
213 »							
220 »					2,38		2,44
268 »					2,25		
291 »					2,15		
380 »							2,35

Le sulfate de chaux anhydre fournit donc, quelle que soit la température de cuisson, une solution sursaturée par rapport au gypse (fig. 14). Mais tandis que cette solution sursaturée a un maximum de concentration toujours le même

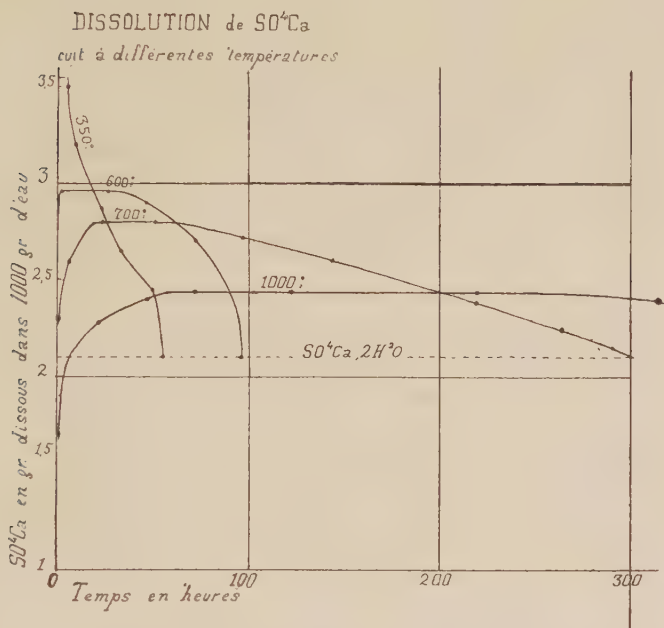


Fig. 14. — Variations de concentration des solutions obtenues avec du sulfate de chaux déshydraté à différentes températures.

pour du sulfate cuit en dessous de 300° , il n'en est plus ainsi lorsque la température de cuisson du sulfate dépasse 300° . Le sulfate cuit en dessous de 300° fournit, après quelques minutes, une solution saturée de semi-hydrate. Avec le sulfate cuit au-dessus de 300° , le maximum de concentration n'a lieu qu'après une heure ou plus, c'est à-dire lorsque la cristallisation est déjà commencée. Le maximum ne corres-

pond plus alors qu'à une égalité entre la vitesse de dissolution et la vitesse de cristallisation. Le sulfate anhydre cuit au-dessus de 300° ne s'hydrate plus que très lentement.

Un changement dans les propriétés d'hydratation du sulfate de chaux anhydre se manifeste donc pour une température de cuisson comprise entre 300° et 313° . Ce point de transformation est inférieur à celui que MM. Jolibois et Lefebvre ⁽¹⁾ ont trouvé en étudiant la marche de l'échauffement du sulfate anhydre (365°). Cette différence n'est pas surprenante si l'on considère qu'une transformation se traduit avec un retard sur la courbe d'échauffement. La méthode dynamique employée par les auteurs cités donne évidemment des résultats moins précis qu'une méthode statique.

Cette transformation n'est pas réversible. Du sulfate cuit une heure à 400° , puis recuit 48 heures à 200° , se comporte exactement de la même manière que le sulfate cuit à 400° .

Si l'on remarque la faible concentration de la solution obtenue après une heure avec un grand excès de sulfate cuit à 1000° on peut en conclure que le sulfate cuit à haute température a une très faible solubilité comparativement au semi-hydrate. Le semi-hydrate se forme d'autant plus lentement au contact de l'eau à partir du sulfate anhydre que celui-ci a été cuit à une température plus élevée. Le semi-hydrate se dissolvant très rapidement dans les solutions non saturées de ce corps, la concentration maxima de la solution correspond à une égalité entre la vitesse de formation du semi-hydrate et la vitesse de cristallisation du bi-hydrate. Cette concentration maxima est obtenue d'autant plus rapidement et se maintient constante d'autant moins longtemps que le sulfate a été cuit à plus basse température.

(1) *Loc. cit.*

Température de cuisson	Valeur de la concentration maxima en gr. SO^4Ca dans 1.000 gr. d'eau
< 300°	7,6 à 30°
350	3,55
400	3,18
500	2,95
600	2,96
700	2,80
800	2,80
1.000	2,44

Il est à remarquer que les sulfates cuits à 500° et 600° et ceux cuits à 700° et 800° fournissent la même concentration maxima.

En variant les proportions de solide et d'eau nous avons obtenu avec une même agitation des solutions de même concentration maxima avec du sulfate cuit à 400° (54 cm³ eau et 1,79 g. SO^4Ca , 112 cm³ eau et 0,91 g. SO^4Ca).

La fin de la transformation en gypse nous est indiquée lorsque la concentration de la solution est revenue à la valeur correspondant à la solubilité du gypse (2,1 g.) (fig. 14). Le temps nécessaire à l'hydratation complète est de :

<	3 heures avec SO^4Ca cuit au-dessous de 300°
	57 heures avec SO^4Ca cuit à 350°
96	» » 400°
96	» » 600°
300	» » 700°
> 380	» » 1 000°

La formation des solutions sursaturées doit permettre au plâtre de faire prise quelle que soit sa température de cuisson si on le maintient au contact de l'eau. C'est ce que nous avons constaté avec de l'anhydrite naturelle qui s'hydrate encore plus lentement que le plâtre cuit à 1 000°. De l'anhy-

drite passée au tamis n° 100 fut gâchée avec du sulfate d'alumine pour accélérer la prise (100 g. d'anhydrite avec 23 cm³ de solution à 40 g. (SO⁴)³Al² par litre). Le produit fut mis dans un tube scellé. Un cylindre de 1,5 cm. de diamètre et 1,5 cm. de hauteur fournissait une résistance à la compression de 320 kg. après 4 mois.

Si on laisse à l'air la masse gâchée, le durcissement ne se fait plus de même. On constate que le plâtre cuit au-dessous de 600° ne durcit plus. Ce fait est dû à l'augmentation du temps nécessaire à l'hydratation totale quand la température de cuisson passe de 600° à 700°. A cause de la faible vitesse de cristallisation, les cristaux très fins formés ne se trouvent plus en quantité suffisante pour retenir la solution. Celle-ci se sépare du solide et cette action, s'ajoutant à l'évaporation, favorise la dessiccation du produit avant que la transformation en bi-hydrate soit totale.

Afin d'étudier la perte d'eau par écoulement et par évaporation après gâchage de sulfates cuits à différentes températures, nous avons coulé du plâtre gâché dans des creusets de Gooch semblables que nous avons laissés à l'air. Le fond du creuset avait été préalablement recouvert d'un papier-filtre grossier. Le plâtre avait la forme d'un tronc de cône de 2 cm. 2 de hauteur environ et de 3 cm. 5 et 2 cm. 5 de diamètre. Le produit était pesé de temps en temps et le poids d'eau était calculé par rapport au poids de SO⁴Ca.

Temps	Rapport $\frac{\text{Poids d'eau}}{\text{Poids SO}^4\text{Ca}}$						avec anhydrite passée au tamis n° 100	
	avec plâtre obtenu à partir du sulfate pur précipité cuit à			avec plâtre du commerce (1)				
				non recuit	recuit à			
	410°	510	750°		630°			750°
0 minute	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	
3 »	102	103	78,6	71	80	81	61,2	
8 »			69,3		74,5			
20 »		102,3				73,3		
30 »			63,7			62,8		
1 heure	100,6	101,9	59,4	70,5	72,5	57,6	39,0	
1 1/2 »						.	32,5	
2 »			58,8	70				
3 »						54,9		
6 »	98	99,6	56,7	68,0		53,5	20,5	
24 »	90,6		50,0	62,7	63,2	47,5	15,0	
50 »	80		41,7	59,0	55,0	40,8	7,0	
90 »	67,3		32,0		44,2	30,2		
120 »	58,5	6,55	2,50		35,7	23,3		
140 »			22,0	Courbe A			2,3	
160 »								
170 »			20,9					
240 »	27,8	27,6						
270 »								
280 »					17	9		

Ces résultats sont représentés par les figures 15 et 16.

Avec le plâtre cuit en dessous de 300°, il n'y a presque pas d'eau à se séparer par écoulement de la masse et cette séparation cesse dès le début de la cristallisation. Il n'y a plus qu'une perte d'eau par évaporation (courbe A rectiligne). Le solide contient, après 50 heures, 59 0/0 d'eau. La transformation en bi-hydrate étant terminée en moins de 3 heures, il y a pendant toute la réaction un grand excès d'eau par rapport à la quantité nécessaire à la formation du bi-hydrate (26,4 0/0).

(1) Ce plâtre et l'anhydrite naturelle ont été mis à notre disposition pour nos recherches par M. Chapouton, Directeur des plâtrières du Sud-Est à Saint-Jean-de-Maurienne.

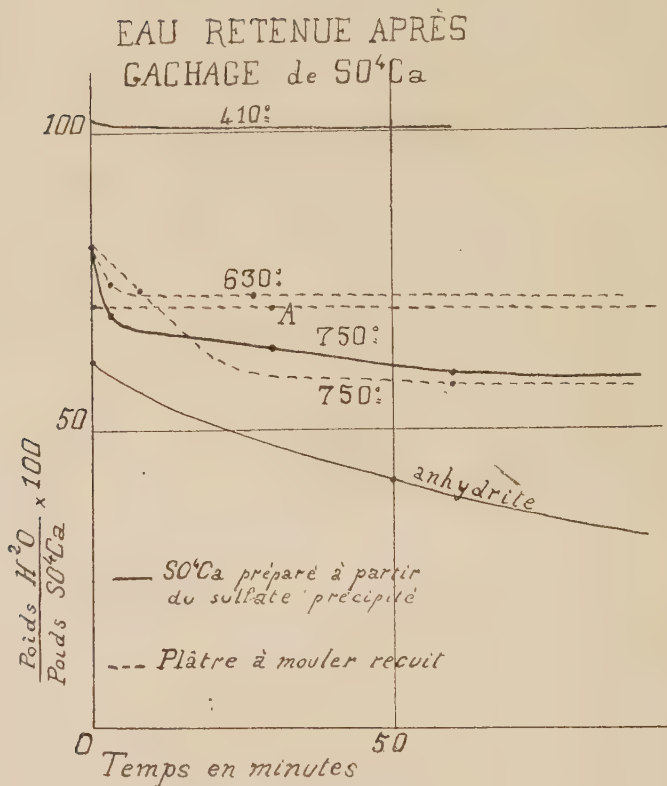


Fig. 15. — Variation avec le temps de la composition après gachage de pâtes préparées avec du plâtre cuit à différentes températures.

L'anhydrite, au contraire, perd presque toute l'eau par écoulement sur les parois. Après 6 heures, la proportion d'eau restante est tombée de 61,2 à 20,5 o/o. L'évaporation se continuant ensuite il ne reste plus que 2,3 o/o après 140 heures. L'anhydrite est donc sèche bien avant sa réhydratation totale.

Pour les plâtres cuits entre 400° et 750°, il y a un écoulement d'eau d'autant plus grand que la température de cuisson est plus élevée. Le sulfate cuit à 410° ne laisse se séparer

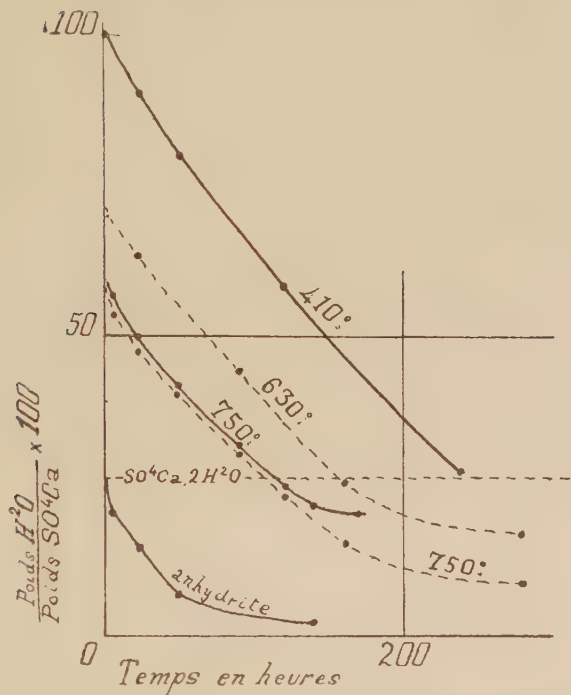


Fig. 16. — Variations avec le temps de la composition après gâchage de pâtes préparées avec du plâtre cuit à différentes températures.

que très peu d'eau, du fait de la rapidité de son début de prise, les fins cristaux de bi-hydrate qui se forment retiennent l'eau lorsque celle-ci se trouve en proportion de 100 o/o. Avec le sulfate pur cuit à 750°, la proportion d'eau retenue tombe à 58 o/o. L'évaporation est ensuite la seule cause de la perte d'eau. La proportion d'eau restante décroît d'abord proportionnellement au temps, puis devient asymptotique à la valeur correspondant à l'eau fixée par la réhydratation du sulfate. Cette valeur est de 20 o/o pour le sulfate précipité très fin cuit à 750°, et de 9 o/o pour le plâtre du commerce cuit à la même température. A une augmentation de la finesse d'un plâtre cuit à haute température correspond donc

un grand accroissement de sa vitesse d'hydratation. En broyant de plus en plus finement de l'anhydrite naturelle, Farnsworth (1) est arrivé à réduire la durée d'hydratation totale de ce corps au contact de l'eau de 13 à 3 semaines.

Nos essais ont montré que l'hydratation totale avant la dessiccation n'a lieu que pour le plâtre à mouler et que pour les plâtres cuits en-dessous de 500°. La perte d'eau très importante par écoulement puis par évaporation avec les plâtres cuits à 630° et 750°, forme de grands vides dans la masse. Les échanges entre le solide et le liquide ne peuvent plus avoir lieu qu'incomplètement. La résistance de ces plâtres diminue alors rapidement avec leur vitesse d'hydratation, c'est-à-dire avec leur température de cuisson. Ces résultats expliquent ceux que M. Leduc a observés par mesure de résistances mécaniques.

Température de cuisson	Résistance à la compression (2) en kg. par cm ² après une semaine
300°	90 < R < 100 kg.
350°	95,6
600°	4,8 après 9 jours
700°	—

La diminution de la quantité d'eau de gâchage pour former une pâte de même plasticité, et l'augmentation de la perte d'eau par écoulement avec l'élévation de la température de cuisson du plâtre indiquent une modification continue de l'état physique du plâtre cuit au-dessus de 300°.

En faisant varier la durée de cuisson du sulfate pur à 400° de 30 minutes à 2 heures, nous n'avons pas constaté de différences dans la concentration de la solution avec laquelle il se trouve en contact. La durée de la cuisson ne modifie donc pas l'état physique du sulfate anhydre.

(1) FARNSWORTH, *Industrial and Engineering Chemistry*, t. XVI, p. 967, sept. 1925.

(2) LEDUC, *Revue des matériaux de construction* 1911, t. LXXII, p. 73.

CONCLUSIONS. — *Dans cette étude de l'influence de la température de cuisson sur les vitesses d'hydratation et de dissolution du sulfate de chaux anhydre, nous avons constaté une transformation non réversible comprise entre 300° et 313°. Le sulfate anhydre cuit entre 300° et 600° s'hydrate rapidement au début. L'hydratation se poursuit ensuite d'autant plus lentement que la température de cuisson est plus élevée.*

Les plâtres cuits au-dessus de 300° perdent d'autant plus rapidement par écoulement leur eau de gâchage que leur température de cuisson est plus élevée. Les plâtres obtenus au-dessus de 600° abandonnés à l'air après gâchage sont secs bien avant leur réhydratation totale qui exige plus de dix jours.

CHAPITRE VI

VITESSE DE CRISTALLISATION DES SOLUTIONS SURSATURÉES DE SULFATE DE CHAUX

Nous avons vu précédemment que la prise du plâtre est due à deux phénomènes simultanés : 1^o dissolution du semi-hydrate fournissant une solution sursaturée par rapport au gypse ; 2^o cristallisation de cette solution. Nous avons étudié séparément chacun de ces phénomènes.

La rapidité de la dissolution nous a permis de déterminer la solubilité du semi-hydrate. Il nous restait à étudier la vitesse de cristallisation des solutions saturées de ce corps (*sursaturées par rapport au gypse*).

PRINCIPE. — Afin de suivre la marche de la cristallisation nous avons préalablement déterminé les courbes indiquant la concentration des solutions de sulfate de chaux en fonction de leurs résistances électriques.

Les solutions saturées de semi-hydrate étaient préparées par addition de sulfate anhydre cuit en dessous de 300° à de l'eau contenue dans une cuve à électrodes. Cette cuve était maintenue au thermostat.

Le bi-hydrate employé pour saturer les solutions de ce corps provenait de cristallisations de solutions sursaturées. Les solutions de concentrations inférieures à 2 g. SO^4Ca dans 1 000 g. d'eau étaient préparées par dilution d'une solution saturée de bi-hydrate.

Les solutions de concentrations intermédiaires entre la solubilité du bi-hydrate et celle du semi-hydrate étaient obtenues

nues par agitation d'eau avec du sulfate anhydre cuit à 350° et 450°. La lenteur de variation de la concentration laissait tout le temps nécessaire pour faire une prise de la solution qui était analysée.

Nous avons ainsi à une température donnée une courbe d'étalonnage de la cuve à électrodes employée. Les variations de la concentration étaient représentées en fonction des variations de la résistance électrique quelle que soit la valeur absolue de celle-ci.

Les constantes électriques des différentes cuves à électrodes employées peuvent être déduites par comparaison entre les conductibilités d'une solution saturée de bi-hydrate à 40° et la conductibilité spécifique de cette solution ⁽¹⁾.

Les conductibilités spécifiques ainsi calculées des solutions de sulfate de chaux à différentes températures sont indiquées dans le tableau suivant :

Température	Conductibilité spécifique multipliée par 10 ³		Solubilité SO ⁴ Ca $\frac{1}{2}$ H ² O	Solubilité SO ⁴ Ca 2H ² O (Hulett)
	des solutions saturées de bi-hydrate	des solutions saturées de semi-hydrate		
16°5	1,74	5,44	9,6 g.	
20°3	1,95	6,03	8,9	2,04 g.
		5,98		
30°	2,43	6,55	7,6	2,094
		6,60		
40°	2,845	6,75	6,16	2,123
		6,73		
50°	3,21	6,49	5,00	2,07
60°	3,51	6,18	4,10	2,00
80°	3,91	5,38	2,90	1,85

Les différentes valeurs de la conductibilité à une même tem-

⁽¹⁾ 2,845.10⁻³ HULETT, *Journal of the American Chemical Society*, 1902, t. XXIV, p. 667.

pérature ont été déduites de deux séries de mesure avec des cuves à électrodes différentes.

La conductibilité spécifique des solutions saturées de semi-hydrate passe par un maximum entre 35° et 40° et varie rapidement entre 16° et 20° (thermostat réglé à 1/10° degré à ces températures).

A 30° :

Concentration en g. de SO^4Ca dans 1.000 gr. d'eau	Conductibilité spécifique $\times 10^3$
7,60	6,56
7,04	6,29
3,30	3,43
2,094	2,44
0,98	1,35
0,49	0,766

Température	Concentration en g. SO^4Ca dans 1000 g d'eau	Conductibilité spécifique $\times 10^3$
30°	1,05	1,42
40	1,044	1,70
60	1,04	2,23
80°	1,0	2,64

Cristallisation d'une solution saturée de $\text{SO}^4\text{Ca } 1/2 \text{ H}_2\text{O}$ à 16°5. — 3 g. de sulfate précipité étaient déshydratés complètement à 200° puis agités violemment avec 100 cm³ d'eau à 16° pendant 4 à 5 minutes. La solution était filtrée sur un filtre à plis. Une prise de 75 cm³ était versée dans une cuve à électrodes maintenue au thermostat à 16°5. La solution était agitée par un courant d'air privé de CO^2 et saturé d'eau à la température de l'expérience, à raison de 50 cm³ par minute.

La variation de la concentration en fonction du temps est indiquée dans le tableau suivant :

Temps en minutes compté à partir de la fin de la filtration	Concentration de la solution en grammes de SO^4Ca dans 1.000 g. d'eau					
	75 cc. solution saturée de semi hydrate			75 cc. solution saturée de semi hydrate plus		
				0,039 g. $\text{SO}^4\text{Ca. 2H}^2\text{O}$	0,17 g. $\text{SO}^4\text{Ca. 2H}^2\text{O}$	1 g. $\text{SO}^4\text{Ca. 2H}^2\text{O}$
1						
3						
4		9,60				
5				addition	addit. germes	addition
6				germes	9,20	germes
8					8,85	8,00
10	9,56			9,36	8,40	7,05
11		9,60				
13					8,00	6,20
15				9,10		
18	9,56		9,60			
20				9,00		5,85
21			9,60		7,68	
23	9,56					
25		9,55	9,60			
28	9,56					
29			9,50			
30		9,35		8,72		
33	9,35					
34		9,35				
36					6,92	
37	9,35					
39						
40	9,28					
46						5,10
47	9,10					
48		9,10				
49						
61		8,92				4,65
64	8,88					
70				7,65		
71	8,62					
76						4,36
83	8,28					
85				7,20		
88		8,20				
91	8,10					
96	courbe A					4,05
100				6,85		
101					5,15	
106	arrêt					3,92
113	agita- tion	7,30				
115	»			6,50		
122	»			6,10		3,78
133					4,36	
152				5,65		
155						
183						
254	4,75					
285						2,84
294	4,30					
321	4,05					
354	3,85					
430 minutes	3,44					
25 heures	2,00	2,00				

La solution saturée de demi-hydrate restait 25 à 28 minutes sans cristalliser (courbe A, fig. 17). Il se formait alors brusquement des cristaux très fins et très longs de bi-hydrate.

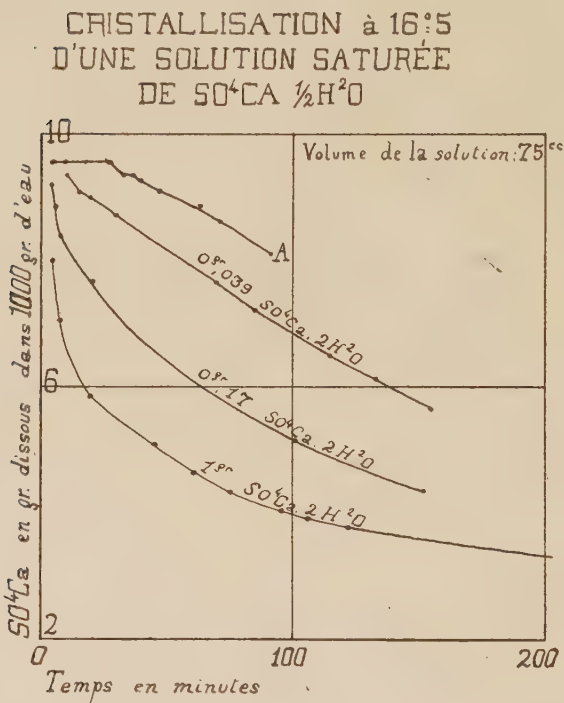


Fig. 17. — Courbe A : solution seule ; autres courbes : solutions mises en présence d'un poids de germes indiqué en face de chaque courbe.

La concentration diminuait d'abord rapidement, puis de plus en plus lentement pour arriver à la solubilité du gypse.

Nous aurions pu chercher à calculer, d'après les résultats

ci-dessus, le coefficient K de la vitesse de cristallisation par la formule de Noyes ⁽¹⁾ :

$$\frac{dc}{dt} = KS(C - C_s)$$

C_s étant la concentration de la solution saturée de bi-hydrate ;

C la concentration à l'instant t .

Mais la loi de variation de la surface S des cristaux en fonction de leur poids n'est pas connue.

Les cristaux augmentent d'abord en nombre puis ensuite en dimensions.

Si l'on appelle p le poids de cristaux à l'instant t et p' celui à l'instant t' le rapport de leurs surfaces est égal à $\frac{p}{p'}$ dans le cas où les cristaux n'augmentent qu'en nombre et à $\left(\frac{p}{p'}\right)^{2/3}$ quand les cristaux grossissent.

Gernez ⁽²⁾ a indiqué que la cristallisation des solutions sursaturées est due soit à la présence de particules très fines se trouvant dans l'air ou dans les liquides soit à l'adhérence de certains cristaux aux parois.

Nous avons cherché à éviter les germes pouvant provenir de l'extérieur. Les filtres et les entonnoirs ont été maintenus pendant cinq jours dans l'eau à l'abri des poussières puis séchés dans un dessiccateur à acide sulfurique. Le sulfate servant à préparer les solutions a été déshydraté deux fois à 200° et broyé entre les deux cuissons afin d'éviter la présence de bi-hydrate. La solution saturée de semi-hydrate à une température supérieure de 2° à celle du laboratoire était filtrée sur un vase de Dewar soigneusement nettoyé et

⁽¹⁾ *Journal American Chemical Society*, avril 1925, p. 903.

⁽²⁾ GERNEZ, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, 1865, t. L, p. 833 ;
 * 1865, t. LI, pp. 71, 71, 289, 847 ; 1877, t. LXXIV, 1882.

bouché. La solution était ainsi à l'abri des variations brusques de température et des germes extérieurs.

Nous avons dans d'autres expériences remplacé le filtre en papier par des filtres en collodion. Quelles que soient les précautions prises la solution cristallisait après 25 à 30 minutes. Les solutions employées dans l'étude des vitesses de cristallisation étaient donc exemptes de germes. Leur cristallisation était due à un phénomène de germination spontanée et non pas à l'influence de corps étrangers.

Influence des germes de bi-hydrate sur la vitesse de cristallisation à 16°5. — 75 cm³ d'une solution saturée de semi-hydrate étaient versés dans une cuve à électrodes contenant du bi-hydrate obtenu par précipitation (0,039 gr., 0,17 gr., 1 gr.) (tableau et courbes, pp. 57 et 58).

Un faible poids de germes (0,039 gr.) suffisait à amorcer très activement la cristallisation. La concentration diminuait alors pendant quelques minutes à peu près proportionnellement au temps. La vitesse moyenne de cristallisation pendant les huit premières minutes était de :

0,017 gr. SO⁴Ca par minute pour la solution saturée seule ;

0,036 gr. SO⁴Ca par minute pour la solution saturée additionnée de 0,039 gr. germes ;

0,12 gr. SO⁴Ca par minute pour la solution saturée additionnée de 0,17 gr. germes ;

> 0,32 gr. SO⁴Ca par minute pour la solution saturée additionnée de 1 gr. germes.

La concentration diminuait ensuite de plus en plus lentement pour se rapprocher asymptotiquement de la solubilité du bi-hydrate.

La forme des courbes montre qu'il suffit de très peu de gypse dans du semi-hydrate pour faire varier considérablement la marche de la cristallisation d'une solution saturée de ce corps. Ces résultats expliquent les différences observées

précédemment (p. 17), dans l'étude de la dissolution du semi-hydrate préparé dans des conditions différentes. Le semi-hydrate obtenu par transformation du sulfate anhydre au contact de l'eau donnait une solution qui restait stable pendant le même temps que la solution séparée du solide. Ce semi-hydrate ne contenait donc pas de germes tandis que celui préparé par déshydratation rapide dans la vapeur d'eau en contenait une quantité notable.

VARIATION AVEC LA TEMPÉRATURE DE LA VITESSE DE LA CRISTALLISATION DES SOLUTIONS SATURÉES DE SEMI-HYDRATE. — Nous avons étudié les vitesses de cristallisation des solutions saturées de semi-hydrate, soit seules, soit en présence de germes aux températures de 30° , 40° , 50° , 60° et 80° .

Ces solutions étaient préparées par agitation violente pendant cinq minutes environ de sulfate anhydre cuit en dessous de 300° (2 g. 5 environ) et d'eau (120 cm^3) à la température ambiante (16° à 22°). Elles étaient ensuite filtrées rapidement et diluées dans une proportion telle que la concentration correspondît sensiblement à la saturation en semi-hydrate à la température de l'expérience.

Une prise de 75 cm^3 était versée dans la cuve à électrodes maintenue au thermostat. La cuve employée dans cette série d'expérience avait un plus grand diamètre que celle employée dans les expériences précédentes à $16^{\circ}5$. La vitesse de cristallisation étant fonction de l'agitation c'est-à-dire de la vitesse du courant d'air et des dimensions du vase, nous avons repris l'étude de la solution saturée de semi-hydrate à $16^{\circ}5$.

La variation de la concentration en fonction du temps est indiquée dans le tableau suivant :

75 cm^3 solution.

Agitation : 65 cm^3 air saturé d'eau par minute.

Temps en minutes compté à partir de la fin de la filtration de la solution .	Concentration de la solution en grammes SO^4Ca dans 1.000 g. d'eau à :		
	16°5	60°	77°5
12	9,56		3,15
16		4,08	
22		4,08	
26	9,56		
27		4,08	
41	9,32		
46	9,20		
50		4,08	
54	9,00		
63		4,08	3,15
75		3,94	
79	8,28		
92		3,83	
93			3,10
108		3,77	
116	7,44		
123			2,94
149			2,80
299			2,43
389			2,26

Solubilité $\text{SO}^4\text{Ca} \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ 4,10 à 60°.

» » 3,05 à 77°5.

On voit donc que les solutions de concentration correspondant sensiblement à la solubilité du semi-hydrate restent d'autant plus longtemps sans cristalliser que la température est plus élevée: 26 minutes à 16°5, 65 minutes à 60°, 85 minutes à 77° (voir courbes en pointillé fig. 18, p. 64).

Nous avons alors étudié à différentes températures l'influence du bi-hydrate sur la vitesse de cristallisation. 75 cm³ de solution saturée de semi-hydrate à la température de l'expérience étaient portés une dizaine de minutes au thermostat puis versés dans la cuve à électrodes contenant le bi-hydrate (0,17 g.). Ces germes avaient été préparés par cristallisation de solutions sursaturées.

Temps en minutes compté à partir de l'addition du bi-hydrate	Concentration de la solution en grammes de SO_4Ca dans 1.000 g. d'eau ⁽¹⁾ à :					
	16°5	30°	40°	50°	60°	80°
0	9,50	7,60	6,10	5,00	4,14	2,87
1	9,36					
3	9,24	7,30				
4	9,04					
5	8,84					
8		6,92				
9	8,50					
11		6,74		4,65		
16		6,50	5,98			
19						2,84
20				4,26		
21		6,22				
23	8,04					
24			5,55			
25					3,90	
29				3,90		
30	7,76					
33		5,78				
34			5,30			
39						2,72
43			5,00			
45		5,36				
48	7,20					
55					3,64	
56			4,68			
58		4,90				
59				3,50		
62	6,74					
72					3,54	
76		4,50				
83			4,12			
89				3,28		
98	6,00					
100					3,34	
103		4,10				
106			3,78			
108	5,80					
124				3,15		
125			3,60			
148			3,46			2,48
180			3,24			
194					3,05	
239				2,80		
248	4,00					
265					2,90	2,26
303		3,20				
358	3,60					

(1) Les courbes représentant la concentration en fonction de la résistance électrique ont été précisées depuis la première publication (*C. R.*, 1925, 180, 1029) par la détermination de points compris entre la solubilité de gypse et celle du semi-hydrate. Il en est résulté quelques corrections très minimes ne modifiant en rien l'allure des phénomènes.

Ces résultats sont représentés dans la figure 18.

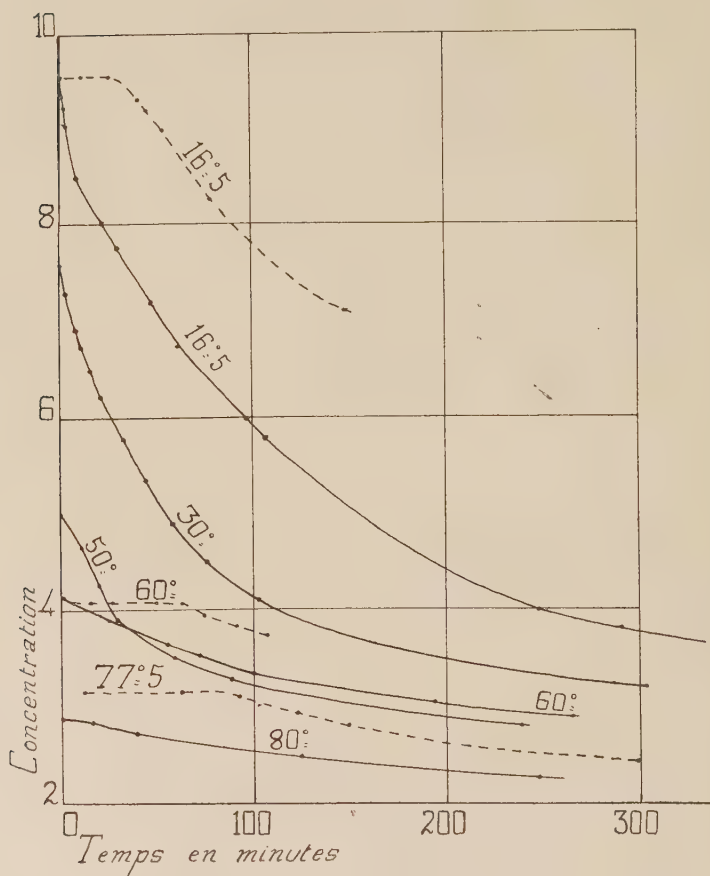


Fig. 18. — Cristallisations de solutions saturées de $\text{SO}_4\text{Ca} \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$.
 Trait plein : 75 cc. solution plus 0,17 gr. $\text{SO}_4\text{Ca} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; trait pointillé : 75 cc. solution seule.

L'addition de bi-hydrate amorce la cristallisation. Ces germes augmentent beaucoup la vitesse de cristallisation des solutions saturées de semi-hydrate à $16^{\circ}5$, 30° , 40° et 50° . Au-dessus de 60° les différences entre les vitesses de cristal-

lisation des solutions seules ou additionnées de germes sont très faibles.

Le poids des cristaux déposés en un même temps par les solutions saturées de semi-hydrate est d'autant plus faible que la température est plus élevée.

Poids de cristaux déposé compté en grammes de SO^4Ca dans 1 000 g. d'eau après :

	1 heure	2 heures	3 heures
à 16°5. . .	2,80	4,00	4,95
30° . . .	2,70	3,55	4,05
40° . . .	1,55	2,45	2,85
50° . . .	1,50	1,80	2,00
60° . . .	0,45	0,75	1,00
80° . . .	0,20	0,35	0,50

Au-dessus de 60° les solutions saturées de semi-hydrate ne laissent déposer que très lentement des cristaux même en présence d'une quantité notable de germes de bi-hydrate.

Influence d'une élévation de température sur la cristallisation de solutions saturées de semi-hydrate. — Nous avons vu précédemment (page 61) que les solutions de sulfate de chaux peuvent être portées à une température correspondant à la solubilité du semi-hydrate sans laisser déposer de cristaux. Nous avons ensuite étudié l'influence d'une élévation de température sur les solutions saturées de semi-hydrate. Ces solutions se trouvent ainsi sursaturées par rapport au semi-hydrate, la solubilité de ce corps diminuant avec l'élévation de la température. 75 cm³ de solution à 8,5 g. et 6,4 g. SO^4Ca dans 1 000 g. d'eau furent portées au thermostat à 60° et à 80°. (Solubilité $\text{SO}^4\text{Ca}1/2\text{H}^2\text{O}$ à 60° : 4,10 g. à 80°, 2,87 g.). Après 2 à 4 minutes il se formait un dépôt abondant de cristaux. La solution était alors agitée comme dans les expériences précédentes et la variation de concen-

tration était suivie par mesure de la résistance électrique ⁽¹⁾.

Temps en minutes compté à partir du début du chauffage	Concentration en grammes SO^4Ca dans 1.000 g. d'eau		
	Thermostat à 60°		Thermostat à 80°
0	6,40	8,60	8,50
2	6,40	8,60	8,50
4	6,40		cristaux
5		cristaux	3,60
7	6,10	7,20	3,16
9	5,70	5,40	
11	5,50	4,25	3,00
13	5,20	3,75	
16	4,75	3,45	2,90
18		3,27	
20	4,40		
27	3,83		
28		2,98	2,90
36	3,40		
55		2,90	
68	2,90		
203	2,55		
1.460		2,12	

L'élévation de température provoque un dépôt rapide de cristaux jusqu'à ce que la concentration tombe vers 2,9 gr. à 60° et à 80°. La cristallisation devient ensuite très lente (fig. 19).

Nous avons étudié la composition des cristaux déposés. Une solution à 9,1 g. SO^4Ca dans 1 000 g. d'eau a été portée au thermostat à 80°. Il y avait déjà à 30° un dépôt abondant qui augmentait encore lorsque la température passait de 60° à 80°. Les cristaux, formés de grandes aiguilles non prises

(1) *Remarque.* La conductibilité pour les concentrations supérieures à la solubilité du semi-hydrate a été déduite par extrapolation des variations de la conductibilité entre la solubilité du semi-hydrate et celle du bihydrate (sensiblement une droite à 60° et 80°). D'autre part la température de la solution n'est pas au début égale à celle du thermostat. Il s'ensuit forcément des erreurs sur la valeur exacte de la concentration depuis le début de la cristallisation jusque vers la 10^e minute.

en masse, étaient séparés sur Büchner après 20 minutes d'agitation puis lavés avec un peu d'alcool à 90° et d'éther et séchés dans le vide sulfurique. Ces cristaux perdaient 20,9 o/o d'eau dans l'air sec à 200° et fournissaient à 80° après quelques minutes d'agitation une solution de composition bien stable correspondant à la solubilité du bi-hydrate (vérification par mesure de la résistance électrique). L'élévation de température de 20 à 60° ou de 20 à 80° d'une solution saturée de sulfate de chaux semi-hydraté donne donc lieu à un dépôt rapide de bi-hydrate.

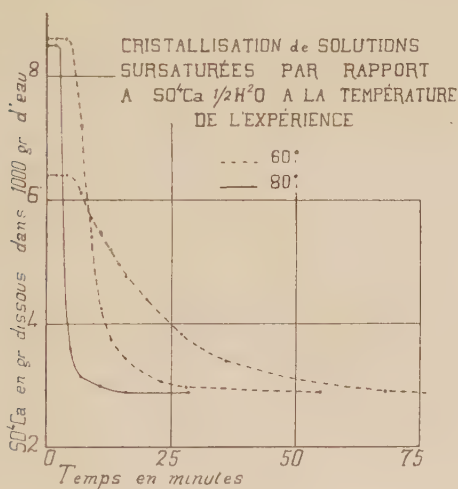


Fig. 19.

L'alcool à 90°-95° et l'éther étaient beaucoup plus énergiquement retenus par le sulfate précipité à partir du chlorure de calcium que par le sulfate obtenu par élévation de température de solutions sursaturées. Les cristaux obtenus par élévation de température et lavés à l'alcool ne variaient plus de poids après un quart d'heure au vide sulfurique. Une même quantité (4 g.) de bi-hydrate précipité et de semi-hydrate retenait de l'alcool pendant plus de trois heures et subissait

alors une légère déshydratation (perte d'eau 10/o). Cette variation dans l'adsorption est due à la différence d'état physique des deux corps (grosseur de grains, etc.).

Le changement d'allure de la cristallisation à partir de 60° des solutions saturées de semi-hydrate pouvait laisser supposer qu'en élevant la température de ces solutions saturées à 60° il se déposerait du semi-hydrate ou de l'anhydrite. Vant'Hoff a en effet indiqué 63° comme point de transformation du gypse en anhydrite. Nous avons alors porté au thermostat à 82° une solution à 20° contenant 4 g. SO^4Ca dans 1000 g. d'eau (solubilité $\text{SO}^4\text{Ca} \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ à 60° : 4,10). À 61° il n'y avait pas encore de cristaux tandis qu'à 75° le dépôt était abondant. Après trois quarts d'heure d'agitation les cristaux étaient séparés rapidement de la solution dont la concentration était tombée à 2,65 g. SO^4Ca (Solubilité $\text{SO}^4\text{Ca} \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ à 82° : 2,76). Ces cristaux contenaient 20,6 o/o d'eau et donnaient, après les avoir laissés plusieurs jours à l'air, une solution rapidement saturée de bi-hydrate.

Les solutions de sulfate de chaux exemptes de germes et sursaturées par rapport au bihydrate peuvent donc être conservées quelque temps sans cristalliser lorsque leur concentration est inférieure ou égale à la solubilité du semi-hydrate. L'élévation de température ne permet pas d'obtenir des solutions sursaturées par rapport au semi-hydrate. Il se dépose immédiatement et quelle que soit la température du bihydrate.

Influence du semi-hydrate et du sulfate anhydre sur la cristallisation des solutions saturées de semi-hydrate. — Rohland (1) a indiqué qu'il était possible de rendre au plâtre « cuit à mort » sa propriété de faire prise par addition de semi-hydrate. Le semi-hydrate agirait comme germe. Cette action germinative du semi-hydrate nous a paru curieuse

(1) ROHLAND, *Zeitschrift für anorganische Chem.*, t. XXXVI, 1903, p. 332.

étant donné que nous avons obtenu des solutions saturées qui restaient au contact du semi-hydrate un certain temps sans cristalliser, à condition que ce semi-hydrate soit bien exempt de germes de bi-hydrate (p. 16 et suivantes).

Nous avons alors étudié l'influence du semi-hydrate, exempt de germes de bi-hydrate, sur la cristallisation.

Le semi-hydrate exempt de bi-hydrate était obtenu par hydratation au contact de la solution de sulfate anhydre cuit à 200° . Nous avons vu que cette réaction est très rapide,

75 cm^3 de solution saturée et filtrée de semi-hydrate à $16^{\circ}5$ étaient refroidis dans une cuve à électrodes jusque vers 16° . Ce refroidissement avait pour but d'éviter que l'addition du sulfate anhydre n'élève la température au-dessus de $16^{\circ}5$. 0,4 gr. de sulfate étaient alors ajoutés à la solution et celle-ci était portée au thermostat à $16^{\circ}5$.

La cristallisation commençait après 25 à 28 minutes (temps compté à partir de la fin de la filtration de la solution de semi-hydrate).

Le semi-hydrate n'agit donc pas comme germe.

Nous avons de même ajouté du sulfate anhydre cuit à 430° , 590° , 900° , $1\,000^{\circ}$ et de l'anhydrite naturelle. Ces corps ne s'hydratent pas immédiatement au contact de l'eau comme le sulfate anhydre cuit en dessous de 300° . Il reste ainsi pendant longtemps, du sulfate anhydre en présence de la solution.

La cristallisation commençait encore après le même temps. Le sulfate anhydre, ne fait donc pas varier le début de la cristallisation d'un plâtre. L'addition à un plâtre cuit à haute température d'un plâtre cuit à une température inférieure agit sur le durcissement :

1^o D'après la loi des mélanges,

2^o Par action du bi-hydrate qui se forme rapidement à partir du plâtre cuit à basse température.

Cause d'erreur dans la détermination de la solubilité du gypse. — Hulett ⁽¹⁾ a attribué les erreurs commises dans la détermination de la solubilité du gypse à l'influence de la grosseur des grains. La pulvérisation de plus en plus fine élève la concentration initiale de la solution. Les petits grains grossissent peu à peu et la concentration diminue.

L'accroissement de grosseur des grains est due à la dissolution des particules les plus fines et à la cristallisation de la solution.

Ce grossissement des grains est bien connu en chimie analytique. Le chauffage des solutions accélère en général le grossissement des précipités. Si cette augmentation de la grosseur des grains de gypse devenait de plus en plus rapide avec l'élévation de la température l'erreur par excès devrait être plus petite à chaud qu'à froid. Les résultats de Mari-gnac s'écartent au contraire systématiquement, avec l'élévation de la température, des résultats de Hulett (0,4 o/o à 24°; 2,4 o/o à 38°; 8,4 o/o à 72°; 9,8 o/o à 86°).

Ce fait est dû à la lenteur de la cristallisation des solutions sursaturées de sulfate de chaux au-dessus de 60° même en présence d'une grande quantité de bi-hydrate.

Il suffit de très petites quantités de semi-hydrate dans le solide pour que la concentration de la solution ne varie pas sensiblement au-dessus de 60°. Cette solution est alors sursaturée par rapport au gypse. Du sulfate précipité du commerce contenant 18,7 o/o d'eau (au lieu de 20,92 pour $\text{SO}_4\text{Ca} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ soit 15 o/o environ de semi-hydrate), nous a donné à 80° une solution dont la concentration, égale à la solubilité du semi-hydrate, se maintenait fixe pendant deux heures.

Nous avons ainsi observé, par l'étude des sursaturations, que le gypse bien cristallisé se déshydrate plus lentement à

⁽¹⁾ HULETT, *Zeitschrift für physikalische Chemie*, t. XXXVII, 1901, p. 385. *Journal of the american chemical Society*, t. XXIV, 1902, p. 667.

l'air sec que le gypse précipité. Les cristaux obtenus à partir des solutions saturées de semi-hydrate chauffées ou abandonnées à elles-mêmes ne donnaient lieu à aucune sursaturation. Nous les avons employés pour la détermination de la résistance électrique des solutions saturées de gypse. La rapide dissolution du semi-hydrate et la lenteur de la cristallisation au-dessus de 60° sont une cause d'erreur dans la détermination de la solubilité du gypse à ces températures.

CONCLUSIONS. — *Les principales conclusions relatives à la vitesse de cristallisation des solutions saturées de semi-hydrate sont les suivantes :*

1° *Ces solutions restent d'autant plus longtemps sans cristalliser que leur température est plus élevée (en évitant l'évaporation).*

2° *Le bi-hydrate amorce la cristallisation quelle que soit la température.*

3° *La vitesse de cristallisation de ces solutions devient très faible au-dessus de 60° même en présence d'une grande quantité de bi-hydrate.*

4° *Une élévation de température des solutions saturées de semi-hydrate provoque un dépôt immédiat de bi-hydrate.*

CHAPITRE VII

INFLUENCE DES SELS DES BASES ET DES ACIDES SUR LA VITESSE D'HYDRATATION DU SULFATE DE CHAUX

PRINCIPE. — Nous avons étudié calorimétriquement l'influence de différents corps sur la vitesse d'hydratation du sulfate de chaux.

La marche de la température nous permettait de suivre facilement l'hydratation. Elle nous renseignait en même temps sur l'existence de réactions entre le sel dissous et le sulfate de chaux. Nous avons employé le dispositif calorimétrique indiqué précédemment. La capacité calorifique du vase Dewar, du thermomètre et de 100 cm³ d'eau était de 110 (pour le calcul en petites calories). Il n'a pas été tenu compte dans le calcul du dégagement de chaleur de la capacité calorifique du sulfate de chaux et des sels dissous.

L'erreur finale était, dans les expériences les plus longues, inférieure à 10 o/o.

Nous avons choisi comme produit initial le sulfate de chaux anhydre préparé en dessous de 300°. Le semi-hydrate contient presque toujours des germes de bi-hydrate qui font varier d'une expérience à l'autre la marche de la cristallisation. Le sulfate de chaux anhydre utilisé pour une même série d'expériences était obtenu par cuisson de sulfate précipité provenant d'une même préparation. Nous avons ainsi évité les erreurs causées par les variations de l'état physique du produit sur la vitesse de dissolution (forme et grosseur des grains, etc...).

Une petite quantité de sulfate anhydre était ajoutée à 100 cm³ de solution agitée régulièrement.

Influence du chlorure de potassium. — Poids de SO⁴Ca : 2,39 g. préparés à partir du sulfate précipité du commerce.
Température initiale : 15 à 17°.

Temps en minutes	Dégagement de chaleur en petites calories avec solution de KCl à :						
	1,8 g. par l.	9,1 g. par l.	18,2 g. par l.	91 g. par litre		182 g. par litre	
0,5		55	73				
1	67	61	76	85	90	105	87
2	69,5	67	78,5	95	94,3	108	108
3		70,5		97,5		120	117
4			80,3		97,3	130,5	127
5		73,7				139	135,5
6		74				145	
7		74,5	81	100	99,3	148	146
8	71,3						
9				107	103,5		
10		75,3	84	113,5	110,5		151,5
12		76,7	87	123	121	153	154
13				128	129		
14	71,3	78,5		131	131		
15		80,5	94	133,5			
16		82,5	98				
17			103,5	136,5			
18		90	109			157	
19			111,7				
20		100,5					
21			114,5				
22		106,5					
24	72						
26		109,5					
27			118	144			
31	73,7						
34		113					
36			117				
37	76,5	112,5					
42	83,5		117				
43	87			146			
47	97						
48	100,7						
51	107						
52							
56		112,5		145,5			
58	111						

Ces résultats sont représentés par la figure 20 ci-dessous.

La concentration initiale de la solution en grammes de KCl par litre est indiquée en face de chaque courbe.

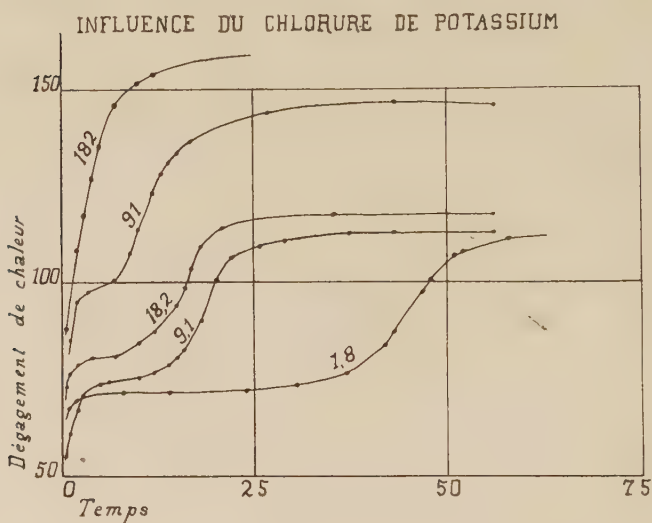


Fig. 20.

On voit que le chlorure de potassium augmente la vitesse de transformation du plâtre en gypse. Cette action est, proportionnellement au poids de sel dissous, beaucoup plus énergique pour les faibles concentrations que pour les fortes.

Le début de la cristallisation a lieu :

Après 20 minutes environ pour la solution à	1,8 g. KCl
» 8	» 9,1 g. »
» 7	» 18,2 g. »
Immédiate pour la solution à	91 g. »

Le dégagement final de chaleur est le même, aux erreurs d'expériences près, pour toutes les solutions de concentrations inférieures à 18,2 g KCl. Avec les solutions plus concentrées il y a un excès de chaleur dû à une réaction autre

que l'hydratation de SO^4Ca . Nous avons alors étudié la composition de la solution et celle des cristaux restant après chaque expérience.

Concentration initiale de la solution en g. KCl par litre	Composition finale de la solution			Composition des cristaux				
	Total	SO ⁴ Ca par litre	KCl	H ² O o/o	SO ⁴ Ca o/o	KCl o/o		
18,2	184	11 gr.	173	3,6	43	53,6		
	182	11,3		3,4	41,5	55		
	11,1	2,8		44	53			
9,1	93,3	12,5	81,8	4,65	49,2	46,1		
	93,5	12,6			48,6	46,7		
9,1	93	12,35	80,5	20	78			
	93,4	12,55	80,8					
18,2	23,1	4,6	18,5					
9,1	12,4	3,2	9,2					
1,8		2,6	SO ⁴ Ca 2H ² O					

La quantité de sulfate de chaux a été calculée à partir de la chaux dosée suivant la méthode oxalate-permanganate.

Pour des concentrations initiales inférieures à 18,2 g. de chlorure de potassium tout ce sel reste en solution. Les cristaux sont du sulfate de chaux bi-hydraté. La solubilité de ce bi-hydrate augmente rapidement avec la teneur en chlorure de potassium. Il en est de même de celle du semi-hydrate. Une solution à 9,1 g. de KCl filtrée, après 8 minutes d'agitation avec SO^4Ca , avait la composition suivante :

20,8 g. par litre de sel anhydre total	12 g. par litre SO^4Ca
20,9 g. " "	12 g. 4 "

Avec les solutions plus concentrées il y a entraînement du chlore dans les cristaux. Ceux-ci perdent à 200° une quantité

d'eau inférieure à celle correspondant au bi-hydrate. Ils ont, avec la solution à 180 g. KCl, une composition assez proche de celle correspondant à 2KCl , $\text{SO}_4\text{Ca} \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ ou $\text{CaCl}_2\text{SO}_4\text{K}^2 \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ (H_2O 3,06 o/o ; SO_4Ca , 46,2 o/o ; KCl 50,7 o/o).

Nous avons gâché du plâtre à mouler du commerce avec une solution de KCl à 180 g. par litre dans la proportion de 100 g. de plâtre pour 55 cm³ de solution. Après une minute il y avait épaissement de la masse et après 20 minutes l'aiguille de Vicat ne laissait plus d'empreinte. Ce durcissement rapide était accompagné d'une élévation de température de 20°, la précipitation du chlorure de potassium amorce donc activement la cristallisation du gypse lorsqu'il y a une grande quantité de semi-hydrate par rapport au chlorure de potassium.

Influence du sulfate de potasse.

Temps en minutes	Dégagement de chaleur en petites calories avec 2,39 g. SO^4Ca et 100 cc. de :					
	Eau	SO^4K^2 à 6 g. par l.	SO^4K^2 à 12 g.	SO^4K^2 à 24 g.	SO^4K^2 à 45 g.	SO^4K^2 à 60 g. par litre
1	69,5	63		64	60	65
1,5						67,5
2		66,3	65	67	63,5	70
2,5						71,5
3	70,5		66		65	84
3,5						97,5
4					68	116
4,5						136
5	71,5	67,5		67,5	75	150
5,5						162
6					86,5	170
7	73		66,3	69,5	100	167
8				74	112	173
9		67,5	67,5	79,3	121	177
10			69	89	125,5	180
11		68,5		99		182
12			75	105		184
13	73,5		80,5	108		187
14			88			194
15			97		130	
16	73,5	71,3	103			
18		75,7	106			
19	74,5	79				191
20		84		113		
21		90				
22		95				
23		98,7				
24		100				
25	75,5					
28			108			
29		104,5				
31	78,5					
34	81,5					
35	84					
36		107				190,5
38	90,5					
39	93,7					
40	98					
41	102					
42	105					
43	108			113		
44	110,7					
45	110,3					

Les dégagements de chaleur en fonction du temps sont représentés figure 21 ci-dessous.

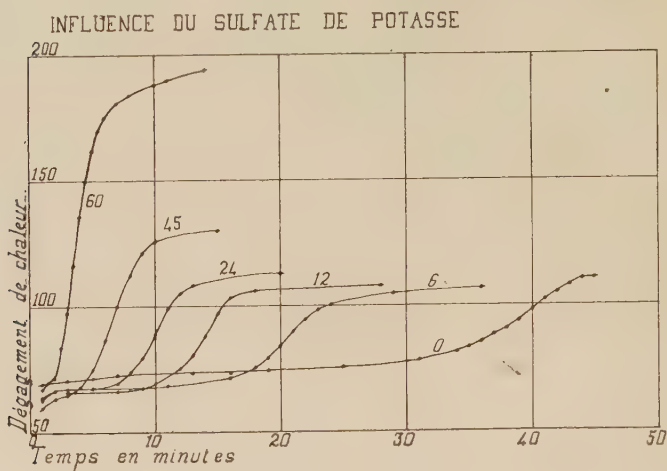


Fig. 21.

Les chiffres portés en face de chaque courbe indiquent la concentration initiale de la solution de sulfate de potasse en grammes par litre.

La transformation du sulfate anhydre en semi-hydrate se fait toujours instantanément au contact de l'eau. Le sulfate de potasse accélère la cristallisation et diminue la durée pendant laquelle la solution saturée instable de semi-hydrate reste sans cristalliser.

La solution à 6 g. de sulfate de potasse par litre agit déjà très énergiquement.

Solution à	Début de la cristallisation	Fin de la cristallisation
0 g. SO_4K^2	20 minutes	44 minutes environ
6 g. »	10 »	35 »
12 g. »	7 »	22 »
24 g. »	5 »	18 »
45 g. »	instantanée.	

Avec les solutions de concentrations inférieures à 24 g. de

sulfate de potasse par litre, le dégagement total de chaleur est le même qu'avec l'eau. Il ne se formait donc que du gypse. L'excès de chaleur observé avec les solutions à 45 et 60 g. correspond à une réaction accessoire. Le poids de sel en solution était en effet, après chaque expérience, inférieur à la quantité initiale de sulfate de potasse.

Poids initial SO^4K^2 par litre	Poids final $\text{SO}^4\text{K}^2 + \text{SO}^4\text{Ca}$
60 g.	37,1 g.
45 g.	36 g.
12 g.	13,4 g.

Les solutions à 45 et 60 g. laissent donc déposer rapidement au contact du plâtre du sulfate de potasse.

Barre ⁽¹⁾ dans son étude sur l'équilibre sulfate de chaux-sulfate de potasse indique que la syngénite $\text{SO}^4\text{Ca} \cdot \text{SO}^4\text{K}^2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ se forme à la température ambiante en présence d'un excès de gypse pour des concentrations en sulfate de potasse supérieures à 28 g. par litre.

Nous avons supposé qu'il pouvait se former intermédiairement au contact du semi-hydrate du sel pentacalcique $\text{SO}^4\text{K}^2 \cdot 5\text{SO}^4\text{Ca} \cdot \text{H}_2\text{O}$. Ce sel se forme en effet à des températures où le semi-hydrate est stable. La rapidité de la transformation du sulfate de chaux anhydre en gypse ne nous a pas permis de vérifier cette hypothèse. Nous avons seulement pu constater que les cristaux obtenus à partir du sulfate de chaux anhydre et d'une solution bouillante de sulfate de potasse à 20 g. par litre amorçaient la cristallisation du plâtre dans l'eau.

La solubilité du semi-hydrate est diminuée comme celle du gypse par la présence du sulfate de potasse. Nous avons trouvé après 5 à 8 minutes d'agitation de sulfate de chaux anhydre avec une solution à 12 g. de SO^4K^2 par litre une concentration en SO^4Ca de : 5,8 g., 5,8 g. et 6,8 g. dans 1 000 g. d'eau.

⁽¹⁾ BARRE, *Thèse de Doctorat*, Paris, 1910. Contribution à l'étude des sels doubles formés par les sulfates peu solubles avec les sulfates alcalins.

Influence du sulfate d'alumine.

Temps en minutes	Dégagement de chaleur en petites calories avec 2 g. 40 SO ⁴ Ca et 100 cc. de					
	eau	(SO ⁴) ³ Al ² 4,9 g. par litre	(SO ⁴) ³ Al ² 39,5 g.	SO ⁴ Ca impur (SO ⁴) ³ Al ² à 4,3 g.	(SO ⁴) ³ Al ² à 43 g. + pâte chaux éteinte	Chaux à 1,24 g. par litre
— 13					addition chaux	
0					0	
1	64,5	64,5	65	72	65,5	62
2				75	66,7	65
3			67	79		
4			68		68,5	
5				85,5		
6		68	69,3	93,5	70,5	
7			69,3			67,5
8	66			108		
9				113	80,5	
10		67,5	70		85	
11				118	94,7	
12					111,5	66,5
13			73		116	
14				121,7	117	
15			75			
16	66,5	68,5				
17			77,5		119,5	
18			81			
19	67,7	70	85			
20			90	126,5		
21			97			
22			104			66,5
23		72,3	113			
24	71,7	75	115,5		119,5	
25		79				
26		83,5				
27	76,5	90				
28		97				
29	97,5	104				
30		106,5				
31	105		121,7			70,5
33		109,5		129		
35						78,5
36	109,5					85,5
38		112				courbe 6
39		courbe 2	courbe 3	courbe 4	courbe 5	96
44			125			106
51	110	113				107

Température initiale 19⁰⁵ à 22⁰.

INFLUENCE DU SULFATE D'ALUMINE ET DE LA CHAUX

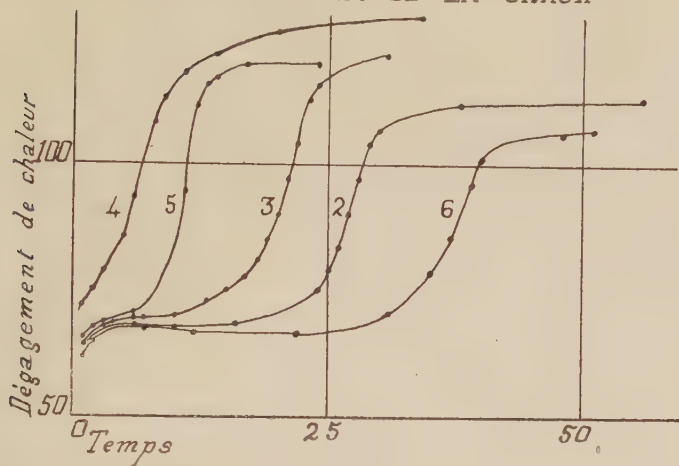


Fig. 22.

Les cristaux restant étaient uniquement du gypse pour toutes les solutions de concentration inférieure à 160 g. de $(\text{SO}_4)_3\text{Al}^2$ par litre.

La cristallisation commençait après 16 minutes avec la solution à 4,9 g. de sulfate d'alumine (courbe 2, fig. 22), et après 9 minutes avec la solution à 39,5 g. (courbe 3). Le sulfate d'alumine accélère donc la transformation du plâtre pur en gypse.

De l'anhydrite naturelle passée au tamis n° 100 et gâchée à raison de 100 g. pour 25 cm³ de sulfate d'alumine à 10 g. par litre avait, après 10 jours, une résistance à la compression de 57 kg./cm².

L'action du sulfate d'alumine était beaucoup plus énergique avec du sulfate de chaux du commerce contenant 3 o/o de chaux et de carbonate de chaux qu'avec le sulfate pur. La cristallisation commençait instantanément et l'hydratation était terminée après 30 minutes (courbe 4, 2,45 g. sulfate

de chaux anhydre). La résistance électrique de la solution passait par un minimum après 2 à 3 minutes et ne présentait pas de palier.

Nous avons pensé que cette augmentation de la vitesse d'hydratation du plâtre était due à l'action de la chaux libre sur le sulfate d'alumine dissous. Si, en effet, on ajoute à du sulfate d'alumine à 4,9 g. par litre une solution saturée de chaux, il se forme sur le parcours des gouttes un précipité qui se redissout lorsque la quantité de chaux ajoutée est faible. Pour vérifier cette hypothèse nous avons ajouté, un quart d'heure avant l'addition de sulfate de chaux anhydre, une pâte de chaux éteinte au sulfate d'alumine. Bien que cette pâte ne se répartissait pas bien dans la solution, il se produisait une cristallisation immédiate du sulfate de chaux (courbe 5). Nous avons obtenu le même résultat en ajoutant quelques milligrammes de chaux éteinte au sulfate de chaux. Comme contre-épreuve nous avons étudié l'action de la chaux. Une solution saturée de ce corps additionnée d'un excès solide et maintenue à l'abri de CO_2 diminuait la vitesse d'hydratation du sulfate pur (courbe 6). D'autre part le sulfo-aluminate de chaux n'agissait pas comme germe.

La formation du précipité par action de la chaux sur le sulfate d'alumine active donc bien la transformation du plâtre en gypse.

Le sulfate d'alumine, de même que le sulfate de potasse, diminue la solubilité du gypse.

Solubilité du gypse dans une solution à 8,25 g. $(\text{SO}_4)^3\text{Al}^2$ par litre :

Poids de SO_4Ca dans 1 000 g. d'eau	Température
1,78 } 1,80 }	18°
1,68 } 1,72 }	25°
1,69 } 1,70 }	35°
1,73	45°

Le sulfate d'alumine à 82 g. $(\text{SO}^4)^3\text{Al}^2$ par litre dissolvait, après une expérience calorimétrique ; 1,32 g. SO^4Ca (17°).

Influence de l'alun.

Dégagement de chaleur en petites calories avec 2,37 g. SO^4Ca pur et 100 cc. de :					
Temps en minutes	Eau	Eau + 0,11 g. CO^3Ca	Alun à 10 g. par litre	Alun à 60 g.	Alun à 120 g. par litre
1	69	68,5	66	66,5	64
2			68		67,5
4				69,5	69
5					70,5
6	69,3	69		75	80,5
7				78,5	100
8				86	112
9				99,5	
10				110	
11				112	
12					
13					
14				67	
15					
16					
17	69,3	69	70,5	114	
18		70,5	73		
19			76		117
20			80,5	114,5	
21	70	71,5	87		
22			96		
23	73,5		106		
24			109,5		
25	79,5	77,5			
26	85				
27					116,5
28	95,5				
29	101,5	93,5			
30	104				
32	106				
34		107	111,5		
35	107,5				
42	109,5				
49	110	114,5		114,5	
52			110,5		
54	110	114			

L'alun de potasse active la cristallisation du gypse.

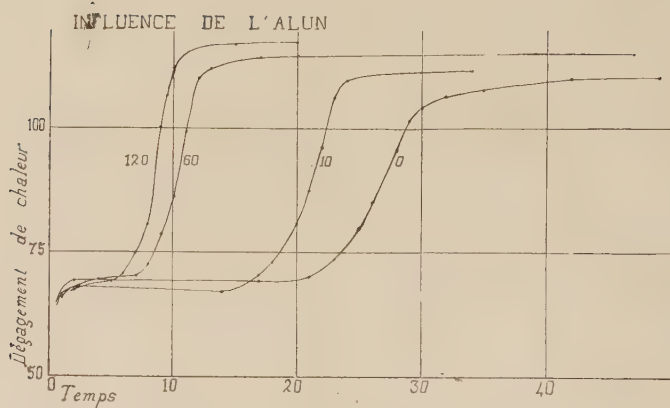


Fig. 23. — Les chiffres indiqués en face de chaque courbe représentent la concentration de la solution en grammes d'alun par litre.

Concentration de la solution	Début de la cristallisation	Fin de la transformation en gypse
0	19 minutes	42 minutes
10 g. alun par litre	14 —	26 —
60 —	7 —	17 —
120 —	4 à 5 —	15 —

La vitesse de transformation du plâtre en gypse croît rapidement avec la concentration jusqu'à 60 g. d'alun par litre. De 60 à 120 g. l'augmentation de la vitesse est plus faible (fig. 23).

Plâtre aluné. — Le plâtre aluné est préparé industriellement soit par immersion de plâtre cuit vers 200° dans une solution d'alun et cuisson au rouge, soit directement par cuisson de pierre à plâtre et d'alun. Le produit gâché durcit lentement, acquiert une résistance plus élevée que le plâtre à mouler et est susceptible d'être poli.

L'explication des propriétés de ce plâtre, si différentes de

celles du plâtre ordinaire, n'a pas été fournie jusqu'à présent.

Landrin ⁽¹⁾ avait supposé que le durcissement du plâtre aluné était dû à la décomposition par l'alun du carbonate de chaux qui se trouve souvent dans la pierre à plâtre. Des essais industriels faits en employant de la pierre à plâtre exempte de carbonate n'ont pas vérifié cette hypothèse ⁽²⁾.

Nous avons repris l'étude du plâtre aluné. Le carbonate de chaux n'a pas une influence appréciable sur la vitesse d'hydratation du plâtre (voir colonne 2 tableau précédent).

Landrin n'avait pas trouvé d'alumine et de potasse dans le plâtre aluné. Nous avons porté lentement jusqu'à 680°, 6 g. d'alun. Malgré les quelques projections dues au boursofflement de la masse il restait un résidu de 3,23 g. qui ne variait plus sensiblement de poids après une demi-heure. La perte était donc inférieure à la quantité d'eau de composition de l'alun. Le sulfate de potasse et le sulfate d'alumine de l'alun restent donc bien dans le plâtre. En ajoutant ce résidu à 100 cm³ d'eau la dissolution était lente. Du sulfate de chaux anhydre cuit à 200° ajouté au cours de cette dissolution commençait à cristalliser après 12 minutes. La transformation totale en gypse était achevée après 20 minutes. L'alun cuit à 700° agit donc bien sur la prise du plâtre comme l'alun non cuit.

Nous avons vu que le sulfate de chaux précipité cuit à 700° était transformé en gypse après 12 jours de conservation dans l'eau. L'alun contenu dans le plâtre aluné se redissout lors du gâchage et accélère la prise. Il reste de l'eau au contact du solide assez longtemps pour permettre l'hydratation totale.

(1) LANDRIN, *Comptes rendus à l'Académie des Sciences*, 1874, 2, p. 231.

(2) CLOEZ, 4^e Congrès de Chimie appliquée, 1900.

Un plâtre aluné anglais avait la composition suivante :

Al_2O_3	0,4 o/o
SO^3	59,6 »
CaO	40,4 »
H^2O	0,5 »

L'excès de SO^3 par rapport à CaO correspond au sulfate d'alumine et au sulfate de potasse (K^2O non dosé).

La résistance du plâtre aluné est supérieure à celle du plâtre à mouler du fait de la plus faible quantité d'eau exigée pour le gâchage. Par cuisson à des températures de plus en plus élevées on obtient des produits exigeant de moins en moins d'eau pour former une pâte plastique.

100 g. de plâtre aluné, dont l'analyse est indiquée ci-dessus, se travaillaient facilement après addition de 37,5 g. d'eau. La densité apparente calculée est de 1,76 tandis qu'elle n'est égale qu'à 1,37 avec 100 g. plâtre à mouler gâchés avec 50 g. d'eau. Le plâtre aluné très fin ne perdait après gâchage presque pas d'eau par écoulement, tandis que le plâtre cuit à 600-700° à prise beaucoup plus lente en perdait une quantité importante. La résistance à la compression après 9 jours de cylindres de 3 cm. de diamètre et 3 cm. de hauteur préparés avec ce plâtre aluné était de 1500 kg.

Par augmentation de la densité apparente en comprimant le plâtre à mouler nous avons obtenu des produits 3 à 5 fois plus résistants que le plâtre aluné et se polissant beaucoup mieux (voir chap. IX).

Plâtre cuit au-dessus de 1000°. — *Décomposition du sulfate de chaux.* — Nous avons vu que la vitesse d'hydratation du sulfate de chaux diminue rapidement lorsque la température de cuisson dépasse 300°.

Le produit obtenu au-dessus de 600° abandonné à l'air après gâchage est sec bien avant sa réhydratation totale.

Le sulfate de chaux cuit au-dessous de 900° n'absorbe pas après plusieurs jours l'acide sulfurique dilué. Il n'y a donc

pas une décomposition appréciable du sulfate de chaux au-dessous de 900° .

Lorsque la température de cuisson dépasse 1000° on obtient un produit, l'estrichgyps des Allemands, qui est à nouveau hydraulique. En réalité on n'a plus du sulfate de chaux pur. Les grains contiennent des bulles qui indiquent une décomposition.

Les récents travaux de Mlle Marchal ⁽¹⁾ ont montré que le sulfate de chaux commence à se décomposer à 960° en maintenant le chauffage un temps suffisant.

Température	Pression totale O, SO ₂ , SO ₃
1 000 ⁰	0,8 cm.
1 100 ⁰	2,41 cm.
1 200 ⁰	6,77 cm.

En présence de silice la décomposition du sulfate de chaux est totale à 1250° .

La décomposition du sulfate de chaux est donc accélérée par élimination des gaz dus à la décomposition et par l'élévation de la température. Les produits de décomposition ont été utilisés en Allemagne pour la préparation de l'acide sulfurique.

L'hypothèse de Glasenapp basée sur la formation d'un sulfate de chaux basique n'est nullement nécessaire pour expliquer le durcissement de ce plâtre. L'anhydrite naturelle broyée finement avec de la chaux acquiert une résistance élevée quelques jours après gâchage. ⁽²⁾ M. Férét ⁽³⁾ avait déjà observé cette action.

La chaux agit donc différemment suivant que le gâchage est fait à l'air avec un sulfate impur ou avec un sulfate pur maintenu à l'abri du gaz carbonique.

⁽¹⁾ *Thèse de Doctorat*, 1925.

⁽²⁾ Brevet allemand, n^o 312 329, 1919. *Fritsch le plâtre*, p. 56.

⁽³⁾ *Revue des matériaux de Construction*, avril 1911, p. 75.

Influence de la soude. — L'étude calorimétrique de l'hydratation de 2,37 g. de sulfate de chaux anhydre dans 100 cm³ de solutions diluées de soude nous a donné les résultats suivants :

Temps en minutes	Dégagement de chaleur en petites calories avec 2 g. 37 SO ⁴ Ca et 100 cc.		
	Eau	NaOH 1/20 normale	NaOH 1/10 normale
1	69	64,5	
2		66	66,5
3			68
5	69,5	69	
8		68	
17	69,5	67,7	68,5
21	70	67,5	
23	73,5		
25	79,5		
26	85		
28	95,5		
29	101,5		
30	104	67,7	
32	106		
33		67,7	
35	107,5		
37		69,7	
38			68,5
39		72	
41		76	
42	109,5		
43		83	
45		92	70
47		100	
49	110		
54	110	106	
65		109,5	97,5
69			106
73			109
74			
77			111,5
91			112

Le dégagement de chaleur dû à l'hydratation du sulfate de chaux anhydre pur est donc d'autant plus lent que les solutions de soude maintenues à l'abri de CO² sont plus concentrées (fig. 24).

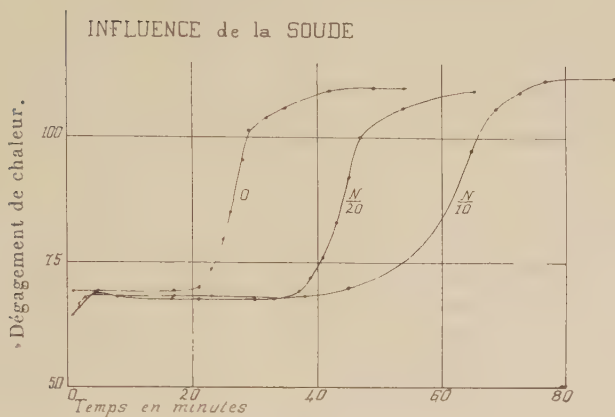


Fig. 24.

Un plâtre du commerce gâché à l'air libre avec une solution de soude 1/4 normale et normale a durci au contraire plus rapidement qu'avec de l'eau. Le début de prise observé avec l'aiguille de Vicat avait lieu :

après 28 minutes avec de l'eau

» 15	»	»	la soude N/4
» 10	»	»	la soude N

L'action de la soude comme celle de la chaux est donc très différente suivant que l'on a affaire à un sulfate de chaux chimiquement pur s'hydratant à l'abri de CO_2 ou à un plâtre du commerce contenant des impuretés.

Influence de l'acide sulfurique et de l'acide chlorhydrique. — Nous indiquons dans le tableau ci-dessous les élévations de température en centièmes de degré et non pas les dégagements de chaleur. Nous avons en effet, utilisé au cours de ces expériences des solutions très concentrées en acide sulfurique. La capacité calorifique de l'acide sulfurique n'était pas négligeable (capacité calorifique de l'ensemble : 100 cm³ d'eau, vase, thermomètre : 110). D'autre part, l'agitation était légèrement différente avec les solutions visqueuses et avec l'eau.

Temps en minutes	Elévation de température en 1/100 de degré avec						
	eau	SO ⁴ H ² N/10	HCl N/10	SO ⁴ H ² N	SO ⁴ H ² 4,05 N	SO ⁴ H ² 6,2 N	SO ⁴ H ² 23 N
1	59	58		38		42	33
2		59		48,5	41,5	42	36
3						43	41,5
4			54,5		42	43,5	50
5				50	44		56
6					51,5	54	59,5
7					66,5	64,5	62
8	60			50,5	93	94	
9					99	101	
10		59			101	102,5	64,5
12			54,5				
13				74			66
14				81			
15				87	104	105	
16	60,5		55,5				
18		63,5		91			
19	61,5		57				
20		68,5					
22		76,5					
23							
24	65	88,5	70				
27		96,5	83			104,5	
28				97			
29	88						
31	95,5	99	87,5				
34			89	99			68,5
36	99,5						
38							
39							
40		101,5					
51	100	101,5					
54				101			

Ces résultats, représentés par la fig. 25, montrent que la vitesse d'hydratation du plâtre croît d'abord rapidement avec la concentration en acide sulfurique puis passe par un maximum pour une concentration comprise entre 4 et 6 fois normale.

L'acide chlorhydrique N/10 (colonne 3 du tableau) agit comme l'acide sulfurique sur le début et la vitesse de la cristallisation.

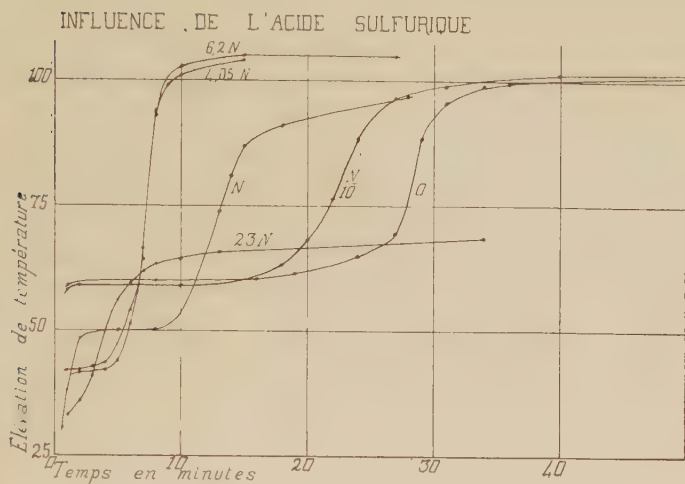


Fig. 25.

CONCLUSIONS. — Rohland ⁽¹⁾ a expliqué l'influence des sels sur la prise par la variation de la solubilité du gypse. A une augmentation de cette solubilité correspondrait une augmentation de la vitesse de prise et inversement. Or, des corps qui agissent en sens contraire sur la solubilité du gypse et sur celle du semi-hydrate, comme le chlorure de potassium et les sulfates d'alumine et de potasse, ont une action de même sens sur la vitesse d'hydratation. La théorie de Rohland est donc en défaut.

Les conclusions de nos expériences sont les suivantes :

1° *Les corps qui augmentent la concentration de la solution en ions SO^4 diminuent la durée de conservation de la solution sursaturée de sulfate de chaux et accélèrent la cristallisation. Cette augmentation de la concentration en SO^4 peut être obtenue soit par la présence de sulfates solu-*

(¹) ROHLAND, *loc. cit.*

bles soit par double décomposition entre la solution saline et le sulfate de chaux.

2^o Les acides dilués ne donnant pas de précipités avec le sulfate de chaux accélèrent l'hydratation (influence de l'acidité du milieu sur la vitesse de cristallisation).

3^o La cristallisation du gypse peut être amorcée et activée par une cristallisation accessoire ayant lieu dans la solution sursaturée telles que : la combinaison intermédiaire ou définitive du sel dissous avec le semi-hydrate ou le gypse (SO_4K^2 et KCl), ou par réaction entre le sel dissous et les impuretés contenues dans le plâtre (chaux et sulfate d'alumine).

CHAPITRE VIII

SUR L'ESSAI DES PLÂTRES

Analyse chimique. — On obtient suivant les conditions de cuisson du plâtre un mélange de semi-hydrate, de gypse non cuit, de sulfate anhydre α formé au-dessous de 300° enfin du sulfate anhydre β formé au-dessus de 300° .

L'analyse chimique ⁽¹⁾ basée sur les différences entre les vitesses d'hydratation et de déshydratation de ces corps permet de déterminer les proportions de chacun d'eux.

Malheureusement cette analyse ne fournit que des renseignements insuffisants sur les propriétés du mélange.

Le gypse est déterminé par différence entre le poids total et les poids de sulfate anhydre et de semi-hydrate. Il est ainsi difficile de doser 1 à 2 0/0 de gypse et en telle proportion ce corps fait varier considérablement le début et la vitesse de prise du plâtre.

D'autre part le gypse agit plus ou moins énergiquement suivant sa répartition dans les grains et la grosseur de ceux-ci. Par cuisson rapide de pierre à plâtre grossièrement broyée il reste du gypse non cuit à l'intérieur des grains. Ce fait est dû à l'absorption de chaleur nécessaire à la déshydratation et à la faible conductibilité calorifique du plâtre. Le plâtre ainsi obtenu a sa vitesse de prise considérablement accrue si l'on procède après cuisson à un nouveau broyage ⁽²⁾. Le gypse ne se trouvant plus à l'intérieur des grains mais direc-

⁽¹⁾ *Revue des matériaux de construction*, octobre 1908 et FRITSCH, *Le plâtre*, p. 201.

⁽²⁾ *Revue des matériaux de construction*, octobre 1924, p. 270.

tement au contact de la solution agit alors beaucoup plus énergiquement sur la prise. Deux plâtres de même composition chimique peuvent donc avoir des propriétés différentes. Nous en trouverons un nouvel exemple dans l'étude du plâtre éventé.

Il est donc important de pouvoir déterminer simultanément les proportions des corps et leurs influences sur la vitesse d'hydratation du plâtre. Nous avons dans ce but employé la méthode calorimétrique. La quantité de chaleur dégagée et la forme des courbes calorimétriques permettent de savoir rapidement comment l'eau est fixée au sulfate de chaux dans un mélange de $\text{SO}^4\text{Ca} - \text{SO}^4\text{Ca } 1/2\text{H}^2\text{O} - \text{SO}^4\text{Ca } 2\text{H}^2\text{O}$.

Analyse calorimétrique. Détermination calorimétrique du sulfate anhydre, formé au-dessous de 300°. — Une petite quantité (2 à 4 g.) de plâtre est ajoutée à de l'eau contenue dans un Dewar et agitée régulièrement. Le dégagement rapide de chaleur observé après 2 à 3 minutes correspond à la transformation du sulfate anhydre en semi-hydrate.

Soit X la quantité de chaleur dégagée exprimée en petites calories, le poids p en grammes de sulfate anhydre est donné par la formule :

$$p = \frac{X - 20}{20}.$$

La correction (20) correspond à la chaleur de dissolution à saturation du semi-hydrate. Elle est variable avec la température (voir courbe solubilité $\text{SO}^4\text{Ca } 1/2\text{H}^2\text{O}$).

On a intérêt, lorsque l'on veut déterminer seulement la proportion de sulfate anhydre, à opérer sur une dizaine de grammes de plâtre de façon à diminuer l'importance de la correction.

On signale dans la bibliographie ⁽¹⁾ que le plâtre cuit

(1) *Revue des matériaux de construction*, avril 1911, pp. 73 et suiv.

à 250° (sulfate anhydre) fait prise beaucoup plus rapidement que le semi-hydrate.

Nous avons étudié ce phénomène qui semblait d'autant plus curieux que le sulfate anhydre cuit en dessous de 300° se transforme immédiatement en semi-hydrate au contact de l'eau.

Nous avons gâché du plâtre à mouler du commerce (semi-hydrate) et du même plâtre déshydraté totalement à l'étuve à 220°. Les pâtes ont été préparées dans les proportions suivantes :

100 g. de plâtre à mouler, 55 g. d'eau ;

93,8 g. de plâtre à anhydre, 61,2 g. d'eau (6,2 g. eau pour la transformation de SO^4Ca en $\text{SO}^4\text{Ca } 1/2\text{H}^2\text{O}$).

Le plâtre anhydre provoquait lors du gâchage une élévation de température d'une vingtaine de degrés.

Le début de prise observé au moyen de l'aiguille de Vicat a été le même pour ces deux pâtes (27 minutes).

Ce résultat confirme ceux obtenus précédemment (p. 68). Le sulfate anhydre cuit au-dessous de 300° n'agit pas sur la vitesse de prise d'un plâtre. Il y a bien absorption d'eau pendant les deux ou trois premières minutes du gâchage mais ce fait est dû à la formation du semi-hydrate et non pas à la cristallisation du bi-hydrate.

Le sulfate anhydre formé au-dessous de 300° ne modifie donc pas les propriétés d'un plâtre. Il se transforme rapidement à l'air en semi-hydrate et il ne reste plus, lors de l'emploi du plâtre, qu'un mélange de sulfate anhydre cuit au-dessus de 300°, de semi-hydrate et de bi-hydrate.

Sulfate anhydre cuit au-dessus de 300°. — Les plâtres cuits dans les fours culées où la partie inférieure de la masse se trouve directement au contact de la flamme, contiennent toujours du plâtre cuit au-dessus de 300°. Nous avons vu (chap. V) que le sulfate anhydre se transforme à 300° en une variété se réhydratant d'autant plus lentement que la tem-

pérature de cuisson a été plus élevée. Le sulfate anhydre cuit en-dessous de 600° est réhydraté en moins d'une semaine. Le plâtre cuit entre 300° et 600° absorbe l'eau d'une façon continue. Il commence à durcir après quelques minutes et est de ce fait difficile à employer. Le sulfate cuit au-dessus de 600° reste en raison de sa lenteur d'hydratation comme matière inerte dans la plupart des cas.

On peut déterminer la durée nécessaire à l'hydratation d'un plâtre contenant du sulfate cuit au-dessus de 300° de deux manières.

1^o Par mesure de la résistance électrique.

Une petite quantité de plâtre (3 à 4 g.) est agitée dans un flacon avec une centaine de cm^3 d'eau. Lorsque le plâtre ne contient pas de sulfate cuit au-dessus de 300° la résistance électrique de la solution n'augmente plus après quelques heures.

La sursaturation se maintient plus d'une semaine lorsque le plâtre contient du sulfate cuit au-dessus de 600° . Cette méthode exige malheureusement des appareils de mesure de résistance électriques qui, bien que très simples, ne se trouvent pas d'habitude dans un laboratoire d'essais.

2^o Par augmentation de poids de la poudre recouverte d'eau.

Trois essais sont faits en même temps et séchés à 50° - 60° après 2-7 et 15 jours. Un gramme de SO_4Ca fixe par hydratation 0,26 g. d'eau. Toute augmentation de poids entre 2 et 7 jours correspond au sulfate cuit entre 300° et 600° . L'augmentation de poids après 7 jours est due à la présence de plâtre cuit au-dessus de 600° ou d'anhydrite naturelle.

Bi-hydrate ou gypse.— Ce corps provient des parties insuffisamment cuites de la pierre à plâtre. Il modifie considérablement les propriétés d'un plâtre, même lorsqu'il ne se trouve qu'en très petite quantité, en amorçant énergiquement la cristallisation dès le gâchage. Un plâtre exempt de germes reste

au contraire à la température ambiante 25 à 30 minutes sans cristalliser. Nous avons pensé qu'il était préférable de mesurer cette action du gypse plutôt que de chercher à doser par différence de si petites quantités.

La transformation de 1 g. de semi-hydrate en bi-hydrate dégage 25 calories environ. Tout dégagement de chaleur qui se produit après celui observé dans les deux à trois premières minutes (hydratation du sulfate anhydre et dissolution à saturation du semi-hydrate) correspond à la cristallisation du bi-hydrate.

Nous avons ainsi, en étudiant l'influence du mode de cuisson, déterminé calorimétriquement la proportion de plâtre transformé en gypse après 10, 20, 30, 60 minutes.

INFLUENCE DU MODE DE CUISSON DU PLÂTRE. — MM. Jolibois et Lefebvre ont constaté⁽¹⁾ que le plâtre obtenu dans l'air sec à toute température ou dans la vapeur d'eau au-dessus de 200° est constitué par du sulfate anhydre tandis qu'au-dessous de 160° dans la vapeur d'eau provenant de la déshydratation il se forme du semi-hydrate.

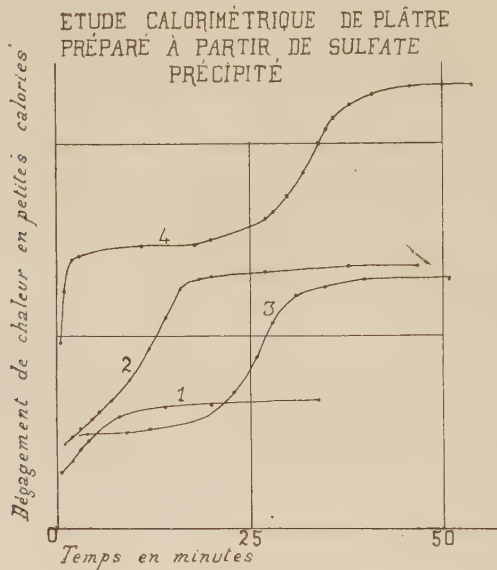
Les plâtres obtenus dans des fours où le tirage élimine la vapeur d'eau et ceux préparés dans des fours fermés ont donc des compositions différentes.

Nous avons étudié au moyen de la calorimétrie la composition et la prise des produits obtenus dans différentes conditions. Une petite quantité de plâtre était ajoutée à 100 cm³ d'eau contenus dans un Dewar et agités régulièrement. L'élévation de température était observée en fonction du temps.

Plâtres préparés à partir du sulfate précipité. — La courbe 1, figure 26, a été obtenue avec du bi-hydrate insuffisamment cuit dans la vapeur d'eau (2,84 g.). Cette courbe

⁽¹⁾ *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, 1923, t. CLXXVI, p. 1317.

calorimétrique ne présente pas de palier. L'hydratation du semi-hydrate se fait d'une façon continue. La cristallisation a lieu dès l'addition d'eau, la grande quantité de gypse non cuit activant énergiquement la prise. La quantité de chaleur totale dégagée correspond en prenant 25 calories pour la



chaleur de transformation de 1 g. de $\text{SO}^4\text{Ca} \frac{1}{2} \text{H}^2\text{O}$ en $\text{SO}^4\text{Ca} 2\text{H}^2\text{O}$, à un poids de 1,20 g. de semi-hydrate alors que l'analyse en indique 1,25 g. soit 44 o/o du total.

La proportion du semi-hydrate transformé en gypse après 10 minutes est de 90 o/o environ.

La courbe 2 a été obtenue avec du sulfate cuit dans la vapeur d'eau à 123° pendant 1 h. $\frac{1}{4}$.

Ce plâtre (2,64 g.) contenait un excès d'eau de 0,8 o/o par rapport au semi-hydrate et faisait prise rapidement.

Plâtre transformé en gypse :

Après 10 minutes . . .	40 o/o environ
» 20 minutes . . .	90 » »
» 40 minutes . . .	100 » »

Par cuissons de plus en plus longues du sulfate précipité dans la vapeur on obtenait des plâtres dont les courbes calorimétriques étaient de plus en plus aplaties. Ces plâtres faisaient donc prise de moins en moins rapidement mais ils contenaient toujours des germes de bi-hydrate qui amorçaient la cristallisation (paliers pas nets).

Afin d'éviter la présence des germes nous avons déshydraté totalement le sulfate précipité dans un courant d'air à 200° (poids SO_4Ca : 2,47 g., courbe 4). Ce plâtre se transformait immédiatement au contact de l'eau en semi-hydrate (premier dégagement de chaleur).

La cristallisation ne commençait qu'après 18 minutes (début de prise : fin du palier de la courbe).

Transformation de ce plâtre en gypse après :

10 minutes.	0
15 »	0
20 »	5 o/o environ,
30 »	30 »
40 »	93 »
60 »	100 »

Le plâtre anhydre s'hydratait rapidement à l'air. Il avait fixé après 4 heures plus d'eau que la quantité correspondant au semi-hydrate (8,3 o/o au lieu de 6,6). Ce fait est général avec tous les produits très fins.

L'étude calorimétrique de ce plâtre anhydre réhydraté à l'air (courbe 3) indique une transformation en gypse :

Après 20 minutes. . . .	15 à 20 o/o
» 30 »	80 »
» 40 »	100 »

Le palier n'est pas aussi net que celui de la courbe 4.

L'eau absorbée en excès par rapport au semi-hydrate a donc contribué à reformer des germes de bi-hydrate.

Plâtres préparés à partir de pierre à plâtre. — Nous avons de même étudié la cuisson de pierre à plâtre finement broyée.

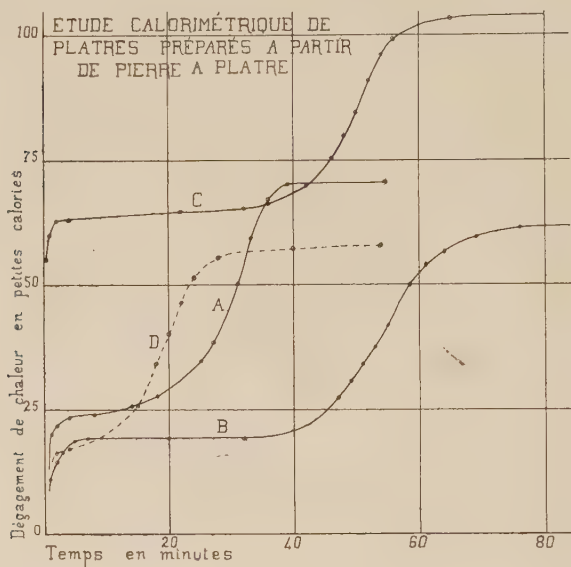


Fig. 27.

La courbe calorimétrique A (figure 27) obtenue avec du gypse cuit à plusieurs reprises en creuset couvert à 145° montre que ce plâtre contenait, encore des germes de gypse.

Transformation de ce plâtre en gypse après :

10 minutes.		< 5 o/o
20 »		15 »
30 »		50 »
40 »		100 »

Cette pierre à plâtre déshydratée complètement à 200° dans un courant d'air fournissait la courbe calorimétrique C. Le palier est très net. Le plâtre ne contenait plus de germes de bi-hydrate et la cristallisation commençait après 32 minutes.

Transformation de ce plâtre en gypse après :

20 minutes.		0
40	»	7 0/0 environ,
50	»	50 »
60	»	95 »
70	»	100 »

Ce même plâtre anhydre laissé à l'air pendant 15 heures donnait une courbe calorimétrique B présentant un palier très net. Il ne contenait donc pas de germes de bi-hydrate. La cristallisation commençait après le même temps qu'avec le sulfate anhydre (32 minutes). La formation de germes par abandon de plâtre anhydre à l'air est donc d'autant plus lente que le plâtre est à grain plus grossier (comparaison avec courbe 3).

Le passage d'un courant d'air à 200° active non seulement la déshydratation mais il tend à supprimer les germes de bi-hydrate qui accélèrent la prise d'un plâtre.

Courbe D — plâtre du commerce à prise rapide.

Un bon plâtre à mouler facile à employer sera caractérisé par un palier net (absence de gypse et de sulfate anhydre cuit au-dessus de 300°).

Ces différents exemples montrent l'intérêt qu'il peut y avoir à faire une analyse calorimétrique du plâtre. L'action des parties incuites ou surcuites et la vitesse de réhydratation peuvent être ainsi mesurées très facilement.

Plâtre éventé. — Un plâtre conservé depuis deux ans en sacs s'était éventé. Ce plâtre perdait à 200°, 6,7 0/0 d'eau par rapport au produit anhydre et n'absorbait à l'air après déshydratation que 3,80 0/0. Il contenait donc environ 14 0/0 de gypse. Lors du gâchage il y avait un épaissement immédiat et la pâte restait ensuite molle et granuleuse.

Afin de retarder la prise, nous avons chauffé ce plâtre à 70° et le gâchage a été fait avec de l'eau bouillante (voir procédé de conservation des pâtes de plâtre, chapitre 9). La

pâte durcissait mal par refroidissement et n'offrait à la compression qu'une résistance de 180 kgs. à 7 jours (cylindre de 3 cm. de diamètre et 3 cm. de hauteur). Ce même plâtre employé comme enduit donnait lieu après quelques minutes à des fissures.

Un plâtre à mouler conservé dans les mêmes conditions de température en bocal fermé a été additionné de 5 o/o de plâtre ayant fait prise. Gâché à 80° il durcissait très bien par refroidissement à 64° et offrait à 7 jours une résistance à la compression de 700 kg.

Par déshydratation complète à 220° du plâtre éventé nous avons obtenu un produit durcissant très bien (680 kg. à 7 jours). L'insuffisance de durcissement du plâtre éventé ne provient donc pas de sa décomposition totale en anhydrite naturelle et gypse.

Nous avons supposé que ce défaut de durcissement était dû au phénomène suivant :

Lorsque le plâtre est maintenu à l'air humide il se forme à la surface des grains une pellicule de bi-hydrate. Lors du gâchage cette pellicule empêche la diffusion dans la masse de la solution sursaturée qui se forme au contact du semi-hydrate. La cristallisation a lieu dans chaque grain et il n'y a plus un enchevêtrement général. Les gros grains formés sont reconnaissables au toucher.

Sur les essais de plâtre ayant durci. — Les travaux exécutés en plâtre ne correspondent pas toujours aux exigences d'emplois demandés. Il peut être intéressant de pouvoir déterminer les causes de l'insuffisance du durcissement.

La diminution de résistance d'un plâtre provient, soit de la présence de parties surcuites qui ne sont pas encore réhydratées lors de la dessiccation totale de la masse, soit de la mauvaise exécution du travail.

On peut se rendre compte facilement de la quantité de plâtre non transformé en gypse dans un plâtre ayant fait

prise. Un morceau est broyé finement et la poudre est laissée à l'air jusqu'à poids constant.

Un poids connu de poudre est recouvert d'eau puis séché, après une semaine, à 50°-60° pesé, recouvert ensuite d'eau, etc., jusqu'à poids constant. L'augmentation de poids correspond à la transformation en gypse de plâtre anhydre surcuit ou d'anhydrite naturelle contenu dans le plâtre.

La mauvaise exécution des travaux est due généralement à l'addition d'un excès d'eau de gâchage (plâtre ayant déjà fait prise gâché à nouveau, etc...). Cet excès d'eau provoque après dessiccation une augmentation du volume des vides et par suite une diminution de la résistance.

Nous avons étudié l'influence de la quantité d'eau de gâchage sur la résistance à la compression.

Poids d'eau pour 100 g. de plâtre	Résistance à la compression d'un cylindre $d = 3$ cm. $h = 3$ cm.		Densité apparente
	après 24 h.	après 7 jours à l'air	
45	690 kgs.	1300 kgs.	1,46
50	550	1150	1,375
60	400	840	1,23
70	430		1,115
80	250	580	1,02
	260	620	
90			0,94
100		400	0,87

L'augmentation de résistance de 1 à 7 jours provient uniquement de la dessiccation à l'air, la transformation du plâtre en gypse étant complète après quelques heures au maximum. La résistance du plâtre complètement réhydraté diminue par immersion dans l'eau (880 kg. sec — 400 après conservation une semaine dans l'eau).

Afin de mettre en évidence les variations simultanées de la densité apparente et de la résistance à la compression du

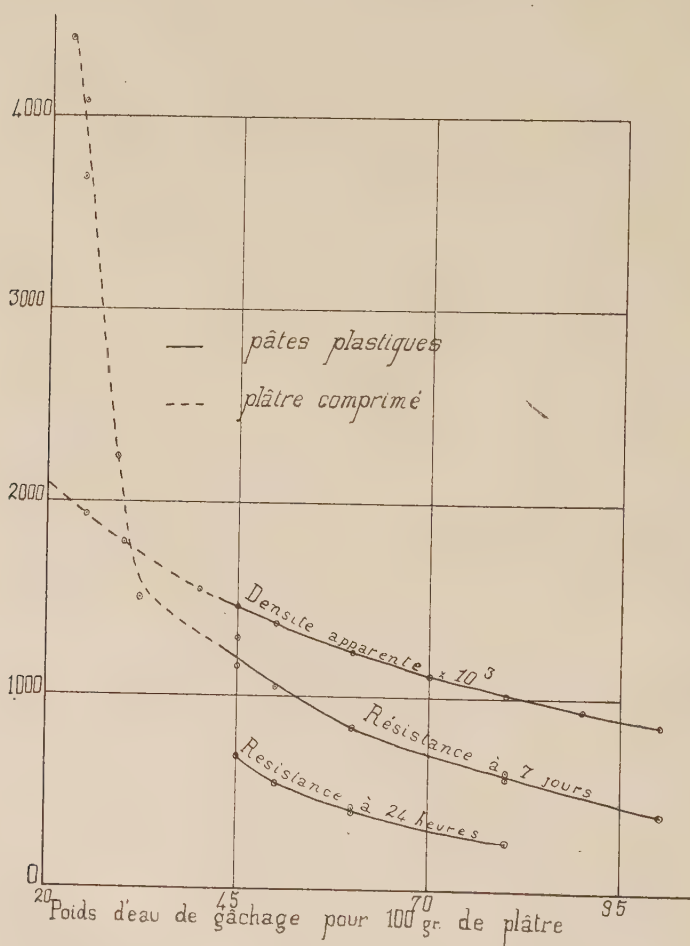


Fig. 28.

plâtre nous avons porté les valeurs correspondantes sur la même figure (28) en fonction de la quantité d'eau de gâchage. Les valeurs de la densité apparente correspondent à un plâtre

ne contenant plus de bulles d'air après gâchage. Pratiquement la densité est inférieure à ces valeurs de 4 à 8 o/o pour des gâchages avec 45 g. d'eau et 3 à 5 o/o pour des gâchages avec 60 g. d'eau de 100 g. de plâtre.

Tout plâtre ayant durci ne contenant pas une proportion importante de matières étrangères de densité nettement différente de celle du gypse (2,32) et dont la densité apparente est inférieure à 1,1 a donc été gâché avec un excès d'eau.

Lorsque l'on craint la présence de corps étrangers dans le plâtre ayant durci il suffit de déterminer la densité apparente d' (p. 108) et ensuite la densité spécifique de la poudre obtenue par la méthode du flacon. Le rapport $\frac{d - d'}{d}$ fournit la proportion de vides se trouvant dans ce morceau de plâtre. Une proportion supérieure à 52 o/o correspond à un gâchage fait avec plus de 70 g. d'eau pour 100 g. de plâtre.

La détermination de la densité apparente d'un plâtre renseignera donc sur l'exécution du travail.

Sur la mesure des résistances des plâtres. — Nous avons vu que la résistance à la compression d'un plâtre complètement réhydraté varie dans la proportion de 50 à 100 suivant qu'il est humide ou sec.

Les résistances à 24 heures sont donc essentiellement variables suivant la grandeur des éprouvettes et leurs conditions de conservation (air libre ou flacon bouché, date de démoulage, etc...).

Les conditions expérimentales qui nous ont donné les résultats les plus comparatifs sont :

I. — Pour les mesures de résistances à 24 heures, conservation des éprouvettes dans des flacons humides bouchés ou sous cloche en présence d'eau.

II. — Pour les essais à 7 jours emploi d'éprouvettes complètement sèches (observation de la variation de poids d'un jour à l'autre).

La conservation à l'air humide ou sous l'eau avantage, dans les essais à 7 jours, les plâtres contenant des surcuits qui ne s'hydratent que lentement.

CONCLUSIONS. — *Nous avons montré, au cours de ces recherches sur les essais des plâtres l'intérêt pratique de la méthode d'analyse calorimétrique que nous avons indiquée. Ces mesures permettent de suivre la cuisson et de connaître très rapidement les propriétés d'un plâtre donné.*

Nous avons en outre étudié le phénomène occasionnant un mauvais durcissement du plâtre éventé et indiqué deux méthodes d'essai permettant de déterminer les causes d'un durcissement insuffisant du plâtre.

CHAPITRE IX

APPLICATIONS

PLÂTRE COMPRIMÉ ⁽¹⁾. — La quantité d'eau absorbée par la transformation de 100 g. de plâtre à mouler en gypse est de 1,86 g. Pratiquement on ajoute 45 à 60 g. d'eau au plâtre pour obtenir une pâte se coulant facilement. L'excès d'eau disparaît à la longue par évaporation et il reste des vides dans la masse. Ces vides diminuent considérablement la résistance.

Nous avons cherché à préparer un plâtre ayant le moins de vides possible. Le plâtre était additionné d'eau en proportion correspondant sensiblement à sa réhydratation. La masse était ensuite comprimée. Nous avons d'abord ajouté l'eau à une température supérieure à 60°. L'hydratation du plâtre ne se faisant qu'avec une vitesse très petite au-dessus de 60° nous pouvions ainsi disposer de tout le temps nécessaire aux différentes opérations.

10 g. de plâtre étaient introduits dans un appareil à comprimer chauffé à 80-90° (fig. 29).

1,9 cm³ d'eau chaude étaient ajoutés au plâtre chaud.

Le produit était alors comprimé pendant un quart d'heure. La pression répartissait l'eau dans la masse. Les cylindres obtenus étaient conservés une semaine dans des flacons bouchés afin d'éviter l'évaporation pendant la réhydratation.

Nous avons alors étudié la résistance à la compression et

(1) Procédé breveté.

la densité apparente de ce plâtre. La résistance à la compression était déterminée par écrasement de petits cylindres de 1,5 cm. de diamètre et de 1,5 cm. de hauteur.

La densité apparente était mesurée de la façon suivante : un morceau de plâtre ayant fait prise était laissé à l'air jusqu'à poids constant (1 semaine, afin d'enlever l'eau en

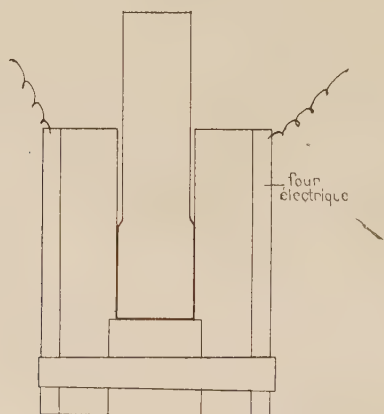


Fig. 29. — Appareil à comprimer.

excès restant dans les pores). Il était pesé, puis recouvert du vernis :

Acétone	80 cm ³
Acétate d'amyle	20 cm ³
Coton azotique	10 g.

colorant (rouge de xylydine permettant de constater la bonne répartition du vernis à la surface du plâtre).

Ce vernis adhère très bien au plâtre et évite le départ de bulles d'air par immersion dans un liquide.

Le morceau de plâtre recouvert de vernis était laissé 12 heures à l'air (plus d'odeur d'acétate d'amyle), pesé à l'air puis dans l'huile de vaseline de densité connue (0,875).

La correction nécessitée par le poids du vernis était déterminée comme il suit :

L'albâtre ne donne pas lieu à un départ de bulles d'air dans l'huile (pas de vides). Un morceau d'albâtre pesé dans l'huile était recouvert de vernis dans les mêmes conditions que le plâtre. Par différence de pesées, nous avons le poids du vernis dans l'air et dans l'huile de vaseline. Il était alors possible de calculer le poids dans l'huile de la couche de vernis appliquée sur un morceau de plâtre. Cette correction dans la mesure de la densité apparente variait de 0,3 à 0,5 0/0. Le poids du vernis employé était très petit comparativement à celui du plâtre $\left(\frac{1}{50^e} \text{ à } \frac{1}{100^e} \right)$ et la densité du vernis était voisine de celle de l'huile.

Soient :

p le poids à l'air du morceau de plâtre en grammes ;

p_1 le poids à l'air du morceau de plâtre recouvert de vernis ;

d la densité de l'huile ;

p' le poids du plâtre vernissé dans l'huile ;

p_2 le poids de 1 g. de vernis dans l'huile ;

la densité apparente D du plâtre était donnée par la formule :

$$D = \frac{pd}{p - [p' - (p - p_1)p_2]} .$$

Les résultats relatifs à la résistance à la compression et à la densité apparente des plâtres comprimés sont donnés dans le tableau suivant :

Plâtre à mouler Poliet et Chausson			SO ⁴ Ca 1/2 H ² O préparé à partir du sulfate précipité		
Résistance à la compres- sion cylindre 1,5 cm. diamètre 1,5 cm. hauteur	Densité apparente	Pression exercée pour obtenir un cylindre de 2 cm. de diamètre	Résistance à la compres- sion	Densité apparente	Pression exercée
375 kg.	1,757	100 kg.	160 kg.	1,39	
560	1,82		200	1,43	
640	1,865	200	160	1,55	100 kg
720	1,92		350	1,75	200
1.020	1,95	500	240	1,79	
920	1,96		440	1,93	500
1.060	1,962		1.000	2,08	2.000
1.100	2,01		1.050	2,11	
1.700	2,18	2.000	1.200	2,173	4.000

Le plâtre préparé à partir du sulfate précipité qui est très fin exigeait une pression plus élevée que le plâtre à mouler du commerce pour fournir un produit d'une même densité apparente. — Le sulfate très fin se coince entre les parois et le piston lorsque celui-ci est très ajusté. Avec un piston ayant plus de jeu nous avons pu diminuer les pressions et obtenir par exemple avec le plâtre du commerce un produit de densité apparente égale à 2 avec une pression de 200 kg.

Le semi-hydrate se tassait irrégulièrement pour des pressions inférieures à 500 kg. Nous avons obtenu un produit plus homogène en ajoutant un léger excès d'eau par rapport à la quantité théorique nécessaire à la réhydratation (2,3 à 2,5 au lieu de 1,86 g.). Cet excès d'eau s'écoulait ensuite sous l'effet de la pression. Il restait suffisamment d'eau pour la prise tant que la pression ne dépassait pas 1000 kg. avec le plâtre du commerce et 3000 kg. avec le sulfate précipité.

Ces détails montrent qu'un choix judicieux de la grosseur

des grains du plâtre, de la quantité d'eau et du jeu du piston permet de réduire notablement les pressions indiquées dans le tableau précédent.

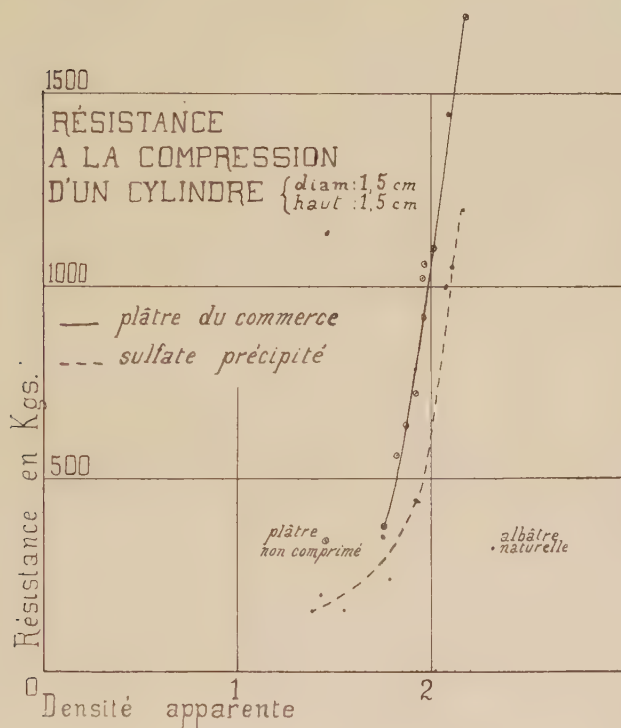


Fig. 30.

Le plâtre comprimé présente après durcissement l'aspect du marbre. Sa finesse de grains et sa compacité nous ont permis de faire des moulages (médailles-cachets) beaucoup plus fins que ceux obtenus avec le plâtre ordinaire qui est très poreux après durcissement.

Les résultats ci-dessus montrent que la résistance à la compression du plâtre croît très rapidement avec sa densité apparente (fig. 30). La résistance varie sensiblement suivant

le rapport $\frac{C}{1-C}$, C étant le volume occupé dans 1 cm³ par le plâtre réhydraté⁽¹⁾. Il est impossible d'obtenir du plâtre de densité supérieure à 2,18, la prise se faisant avec contraction.

Par addition d'une quantité d'eau inférieure à 1,86 g. pour 100 g. on obtient un produit d'une densité apparente un peu plus élevée mais la réhydratation n'est plus totale et la résistance à la compression diminue. Le plâtre du commerce ainsi traité continuait à durcir dans une solution de gypse, tandis que le semi-hydrate préparé à partir du sulfate précipité donnait lieu à des fissures.

L'albâtre a une densité apparente très voisine de 2,32 :

2,314 et 2,312, albâtre de Thorigny.

2,319, échantillon d'autre provenance.

Elle n'a donc presque pas de vides, la densité absolue du sulfate de chaux bi-hydraté étant 2,32 (Van t'Hoff)⁽²⁾.

L'albâtre étant formé de gros cristaux, est translucide. Le plâtre comprimé formé de cristaux très fins enchevêtrés est au contraire opaque. Sa résistance à la compression est bien supérieure à celle de l'albâtre (résistance à la compression de l'albâtre : 320 kg.). Cette différence est due à ce fait bien connu que des cristaux fins enchevêtrés donnent une résistance plus grande que de gros cristaux agglomérés.

La température du plâtre pendant la compression n'a pas d'influence sur le durcissement final. La compression à chaud peut très bien être remplacée par une compression rapide à froid.

Remarquons également que le plâtre comprimé de densité apparente supérieure à 2 a une résistance supérieure à celle d'un ciment Portland gâché dans les conditions habituelles et conservé 2 mois sous l'eau (1 050 kg.). Le plâtre gâché à

(1) Voir travaux de M. Feret relatifs à l'influence de la compacité sur la résistance des produits hydrauliques, *Revue des matériaux de construction*, 1925.

(2) *Loc. cit.*

raison de 100 g. pour 45 g. d'eau a une densité apparente de 1,45 et une résistance à la compression de 340 kg.

Essais de synthèse de l'albâtre. — Nous avons maintenu la pression pendant la prise du plâtre et utilisé la lenteur de la cristallisation au-dessus de 60°. Dans toutes ces expériences le produit obtenu avait une densité apparente inférieure à 2,32 et était opaque.

Dans le même but, nous avons comprimé le plâtre à mouler additionné de solutions salines. Le sel en se déposant au fur et à mesure de l'absorption de l'eau par le plâtre devait combler les vides. La cristallisation du sel dans les pores du plâtre comprimé occasionnait des fissures et nous ne sommes pas arrivés à effectuer la synthèse de l'albâtre.

CONSERVATION DU PLÂTRE GACHÉ AVANT SON EMPLOI ⁽¹⁾. — La rapidité de la prise du plâtre dépend de deux phénomènes simultanés qui se limitent réciproquement.

1° La vitesse de dissolution du semi-hydrate ;

2° La vitesse de cristallisation du bi-hydrate.

La dissolution du semi-hydrate est d'autant plus rapide que la différence entre la concentration de la solution qui baigne les grains et la solubilité du semi-hydrate est plus élevée. Les premiers cristaux de gypse déposés agissent très activement à la température ambiante comme germes. Leur formation provoque une diminution importante de la concentration de la solution, la solubilité du bi-hydrate étant à la température ambiante près de 5 fois plus petite que celle du semi-hydrate.

La dissolution du plâtre et la cristallisation du gypse étant toutes deux rapides à la température ambiante il en résulte que la réaction s'effectue rapidement. La transformation du plâtre en gypse absorbant de l'eau, la pâte s'épaissit très vite.

La rapidité de prise du plâtre rend son emploi difficile. Il

(1) Procédé breveté.

suffit d'une très petite quantité de germes de gypse dans le plâtre ou dans les récipients servant au gâchage pour que la cristallisation commence dès l'addition d'eau. Il en résulte que l'on ajoute souvent un excès d'eau pour remplacer celle qui est absorbée. Le plâtre gâché dans ces conditions adhère mal. Il offre après durcissement une résistance bien inférieure à celle obtenue avec un plâtre employé avant le début de la cristallisation.

La rapidité de la prise du plâtre ne permet pas d'utiliser des appareils mécaniques pour le gâchage et la fabrication des planches, carreaux et autres objets en plâtre. Les quelques essais exécutés dans ce but ont tous échoués. Les organes en mouvement se coinçaient rapidement et les canalisations étaient obstruées.

L'élévation de température jusqu'à 50° diminue un peu la vitesse de cristallisation, mais la prise se fait toujours dans les mêmes conditions ⁽¹⁾.

Au-dessus de 60° la vitesse de cristallisation devient très petite. Elle est environ 30 fois moindre à 80° qu'à 16° pour des solutions à peu près saturées en semi-hydrate. D'autre part, les cristaux déposés n'agissent pas sensiblement sur la vitesse de cristallisation, la concentration de la solution ne s'abaisse que très lentement au-dessous de la solubilité du semi-hydrate. La solution étant presque saturée de semi-hydrate, le plâtre ne se dissoudra que très lentement. Il faudra donc beaucoup plus de temps au-dessus de 60° qu'à 16° pour que tout le plâtre passe en solution ou en d'autres termes l'action de l'eau sur le plâtre doit être très lente au-dessus de 60°.

Ces conclusions nous ont conduit à étudier la prise du

(1) *Remarque.* — Nous avons opéré dans l'étude des vitesses de cristallisation en présence d'air saturé d'eau.

Si l'on maintient chaud du plâtre gâché à l'air libre, l'évaporation provoque la formation de germes de bi-hydrate et une accélération de la vitesse de dessiccation du plâtre. Le début de prise et la vitesse de durcissement passent alors en fonction de la température par un maximum variable avec la surface et les conditions d'évaporation.

plâtre à des températures supérieures à 60°. Du plâtre du commerce fut gâché avec de l'eau bouillante en évitant que la température de la masse tombe au-dessous de 60°. La pâte était ensuite conservée dans des flacons bouchés maintenus au thermostat à 85° environ. La pâte gardait la même fluidité après 6 heures tandis que ce même plâtre faisait prise après 25 minutes dans les conditions de gâchage habituelles.

Nous avons coulé de ce plâtre gâché avec de l'eau bouillante aussitôt après gâchage, puis après 1 heure, 2 heures, 6 heures.

Ces essais étaient abandonnés à l'air.

Dans tous les cas, la pâte restait fluide jusqu'à ce que la température tombe vers 40°. La prise se faisait alors comme avec le plâtre gâché à froid.

Nous avons étudié au moyen de l'aiguille de Vicat le durcissement de galettes de 9 cm. de diamètre et de 4 cm. de hauteur.

Conditions de gâchage : Proportions { plâtre : 100 gr. { eau : 55 gr.			Proportions { plâtre : 100 gr. { eau : 40 gr.		
Temps compté à partir du début refroidisse- ment de la pâte à l'air	Tempé- rature de la masse	Indice de l'aiguille de Vicat ⁽¹⁾	Temps	Tempé- rature de la masse	Indice aiguille
0 minute	84°				
12 —	55	0	10 min.	51°	0
17 —	49,5	0	4 13	48	0
21 —	46	0	16	44	10 (prise)
29 —	41	0	20	43	23
35 —	38	0	26	41	36
40 —	36	0,5	42	42	40 plus l'empreinte
44 —	35	4	70	42	
48 —	33	15	75	40,5	

(¹) L'indice de l'aiguille de Vicat est la hauteur en mm. à laquelle elle se maintient de la base inférieure de la galette.

Ces résultats, obtenus avec des pâtes de consistances très différentes, montrent que l'on dispose d'un temps suffisant pour l'emploi du plâtre gâché avec de l'eau bouillante et conservé à 85°. Nous avons opéré dans les essais ci-dessus sur des galettes ayant une grande surface de refroidissement. Avec de grosses masses contenues dans des récipients à parois peu conductrices on pourra disposer pour l'emploi encore de plus de temps.

Des cylindres de 3 cm. de diamètre et de 3 cm. de hauteur coulés aussitôt après le gâchage et après 1 heure, 2 heures, 6 heures de conservation à 60° offraient à la compression les résistances suivantes :

*Résistance à la compression du plâtre gâché
à raison de 100 g. pour 55 g. d'eau et conservé.*

	0 heure	1 heure	2 heures	6 heures
Après 24 heures		570 kg.		{ 570 600 880
48 —				
7 jours	1180	1.220	{ 1180 1220	{ 1.300

Plâtre gâché à froid avec la même quantité d'eau :

Résistance à 24 heures . . . 520 kg.
» 7 jours . . . 1040 »

Le plâtre conservé après gâchage dans les conditions que nous avons indiquées ne subit donc pas d'altérations appréciables. La présence de sels activant la prise ne modifient pas les résultats ci-dessus. Par exemple, nous avons conservé plusieurs heures à 85° du plâtre à mouler gâché avec du sulfate de potasse à 13,6 g. par litre. La prise avait lieu rapidement lorsque la température tombait par refroidissement à

62°. Ce plâtre gâché à froid commençait à faire prise après 27 minutes avec l'eau et après 4 minutes avec la solution de sulfate de potasse à 13,6 g. par litre.

Il en est de même en présence de gypse à condition que ce corps se trouve à une température supérieure à 70°. Du plâtre à mouler additionné de 5 o/o de plâtre ayant fait prise et finement broyé ne pouvait être utilisé à froid. Ce plâtre se conservait bien à chaud et faisait prise rapidement à 65-67°.

Van t'Hoff a indiqué qu'au-dessus de 63° le semi-hydrate était décomposé suivant la réaction :



Si cette réaction a lieu elle ne se fait qu'avec une lenteur extrême et ne nuit pas à la conservation au-dessus de 65° du plâtre gâché.

Il est donc facile de maintenir liquide une pâte de plâtre en opérant de la façon suivante :

Le plâtre est gâché avec de l'eau bouillante, en évitant que la température de la masse ne tombe au-dessous de 63°. Le plâtre est ensuite conservé dans des récipients fermés à doubles parois entre lesquelles est maintenue une enveloppe de vapeur ou d'eau bouillante.

Ce procédé présente les avantages suivants :

Il permet de gâcher en une seule fois du plâtre employé au cours d'un travail de plusieurs heures. Le gâchage peut être fait sans excès d'eau. Nous avons ainsi pu préparer une pâte plastique avec 100 g. de plâtre pour 40 g. d'eau tandis que d'habitude on ajoute de 50 à 60 g. d'eau.

Enfin, ce procédé permet l'emploi de machines pour le gâchage et le travail du plâtre.

RÉSUMÉ

Bien que nous ayons indiqué à la fin de chaque chapitre les résultats de nos recherches nous avons jugé utile de les résumer très brièvement :

1^o La prise du plâtre est due à deux phénomènes : la dissolution du semi-hydrate fournissant une solution sursaturée et la cristallisation du bi-hydrate (gypse) à partir de cette solution. Ces résultats vérifient la théorie de M. Le Châtelier ;

2^o Le sulfate de chaux anhydre cuit en dessous de 300° se transforme instantanément au contact de l'eau en semi-hydrate et fournit une solution saturée de ce corps qui reste un certain temps sans laisser déposer des cristaux de bi-hydrate. Nous avons pu ainsi déterminer la solubilité du semi-hydrate de 16° à 97°. La solubilité de ce corps n'avait pas été jusqu'à présent déterminée en dessous de 107° ;

3^o Une modification irréversible du sulfate de chaux anhydre a lieu pour une température de cuisson comprise entre 300° et 313° ;

4^o Le sulfate de chaux cuit au-dessus de 300° se transforme au contact de l'eau d'autant plus lentement en gypse que la température de cuisson est plus élevée. Les sulfates cuits au-dessus de 600° perdent rapidement par écoulement l'eau utilisée pour le gâchage. Abandonnés à l'air ils sont secs bien avant leur réhydratation totale qui exige plus de dix jours ;

5^o Les solutions saturées de semi-hydrate restent d'autant plus longtemps sans cristalliser que leur température est plus élevée. Ces solutions ne laissent déposer que très lente-

ment des cristaux, même en présence de gypse, lorsque leur température est supérieure à 60° ;

6° La transformation en gypse du sulfate anhydre cuit en dessous de 300° est accélérée par la présence de sels dissous qui augmentent la concentration de la solution en ions SO^4 .

La cristallisation des solutions saturées de semi-hydrate peut être amorcée par des cristallisations accessoires ;

7° Nous avons déduit de nos recherches :

a) Une méthode d'analyse thermique des plâtres permettant de déterminer rapidement la composition et les propriétés d'un plâtre donné ;

b) Deux applications : 1° La préparation d'un plâtre comprimé à haute résistance et ayant l'aspect du marbre ; 2° La conservation au-dessus de 60° des pâtes de plâtre avant l'emploi. Ce dernier procédé permet l'utilisation de machines pour le gâchage et le travail du plâtre.

TABLE DES MATIÈRES

	Pages
CHAPITRE PREMIER. — Historique. Objet de ce travail . . .	1
CHAPITRE II — Techniques employées et appareils. . .	6
Principe	6
Conductibilité électrique	9
Calorimétrie	12
CHAPITRE III. — Réhydratation du sulfate de chaux déshydraté à 145°-150°	16
Etude au moyen de la conductibilité électrique . . .	16
Etude calorimétrique	22
Conclusions	29
CHAPITRE IV. — Solubilité de $\text{SO}^4\text{Ca} \cdot \frac{1}{2} \text{H}^2\text{O}$	31
CHAPITRE V. — Influence de la température de cuisson sur la vitesse d'hydratation du sulfate de chaux anhydre. . .	36
Calorimétrie	37
Conductibilité électrique	37
Conclusions	53
CHAPITRE VI. — Vitesse de cristallisation des solutions sursaturées de sulfate de chaux	54
Cristallisation d'une solution saturée de $\text{SO}^4\text{Ca} \cdot \frac{1}{2} \text{H}^2\text{O}$ à 16°5	56
Influence des germes de bihydrate sur la vitesse de cristallisation	60

	Pages
Variation avec la température de la vitesse de cristallisation des solutions saturées de semi-hydrate	61
Influence d'une élévation de température sur la cristallisation de solutions saturées de semi-hydrate.	65
Influence du semi-hydrate et du sulfate anhydre sur la cristallisation de solutions saturées de semi-hydrate	68
Conclusions	71
 CHAPITRE VII. — Influence des sels des bases et des acides	
sur la vitesse d'hydratation du sulfate de chaux	72
Principe	72
Chlorure de potassium	73
Sulfate de potasse	77
Sulfate d'alumine	80
Alun de potasse	83
Plâtre aluné	84
Plâtre cuit au-dessus de 1000°.	86
Soude	88
Acide sulfurique.	89
Conclusions	91
 CHAPITRE VIII. — Sur l'essai des plâtres	
Analyse chimique	93
Analyse calorimétrique.	94
Influence du mode de cuisson	97
Plâtre éventé	101
Sur les essais de plâtre ayant durci	102
Sur la mesure des résistances des plâtres	105
Conclusions	106
 CHAPITRE IX. — Applications	
Plâtre comprimé	107
Conservation du plâtre gâché avant son emploi	113
Résumé.	118

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Méthodes de détermination
de la concentration en ions H

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 22 Mai 1926.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

M. MOLLIARD.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

P. LAPIE.

